

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА
ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ
СОДЕРЖАНИЯ ПРИМЕСИ
УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА В МОНОСИЛАНЕ**

**Инженер НПО МЭТ
ОАО НПП Салют
Аношин О.С.**

2014г.

Значение коэффициентов разделения жидкость-пар примесей в моносилане SiH_4 ($T_{\text{кип}} = -111.6^\circ\text{C}$).

Примесь	Температура кипения, $^\circ\text{C}$	Расчетное значение идеального коэффициента разделения (α)	$\alpha_{\text{эксп}}$
Более летучие, чем силан, примеси (ЛФ)			
CO_2	-78.5		
CH_4	-161,4	$1/\alpha = 16$	15,3
SiF_4	-91		
SiHF_3	-		
SiH_3F	-97.5		
SiH_2F_2	-77.8		
Менее летучие, чем силан, примеси (ТФ)			
C_2H_4	-103,5	1,68	1,26
B_2H_6	-92,4		1,37
GeH_4	-88,5		2,26
C_2H_6	-88,5	4,24	3,2
PH_3	-85,8	5,2	4,4
AsH_3	-62,3	19	12,8

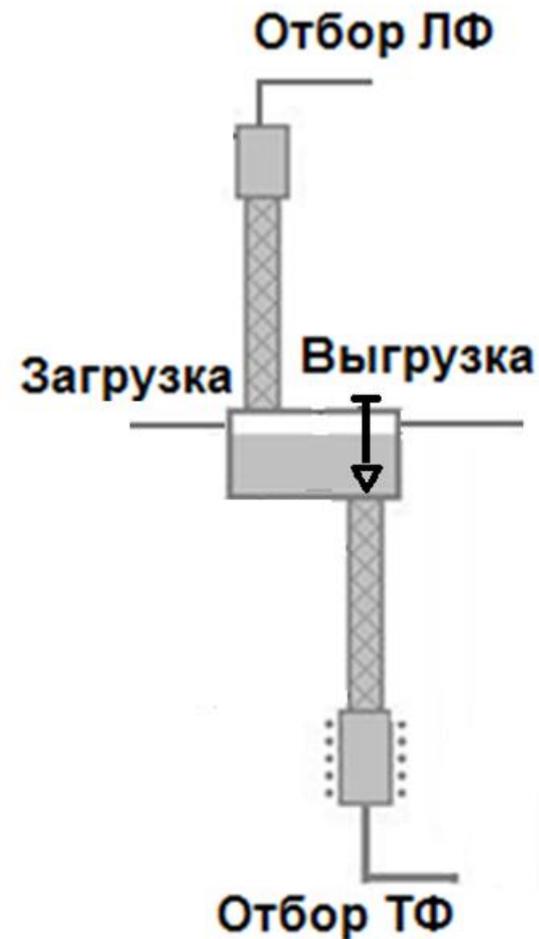
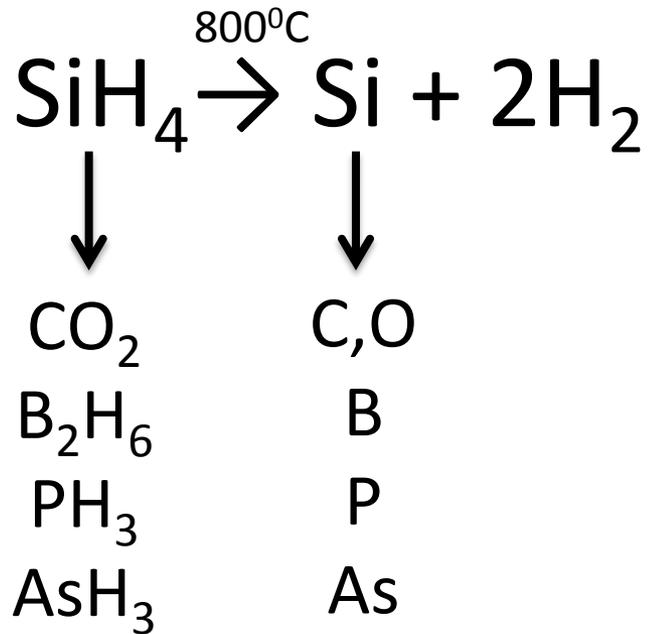


Схема
ректификационной
колонны.

Примеси в моносилане

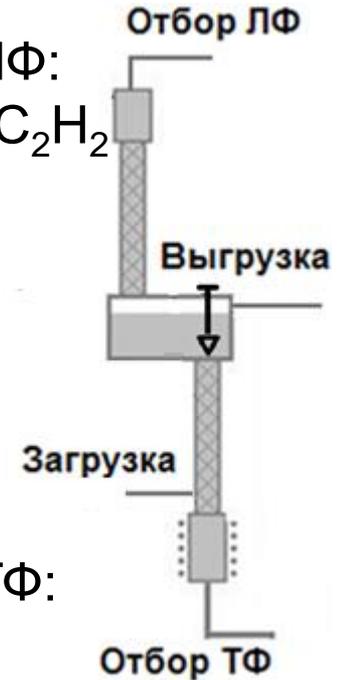


Примеси в ЛФ:

$\text{H}_2, \text{CH}_4, \text{CO}_2, \text{C}_2\text{H}_2$

Примеси в ТФ:

$\text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_6, \text{B}_2\text{H}_6, \text{PH}_3, \text{AsH}_3$



Очистка моносилана от “лёгких” примесей

1. “Лёгкие” примеси в моносилане ($\text{H}_2, \text{CH}_4, \text{CO}_2, \text{C}_2\text{H}_2$) в условиях проведения ректификации не образуют жидкую фазу, вследствие чего подчиняются закону Генри, а не закону Рауля
2. CO_2 - наиболее трудноудаляемая примесь в ЛФ
3. При достижении концентрации углекислого газа выше 0,3% об., CO_2 сублимирует и намораживается на стенки криостата, чего нельзя допускать.
4. В конце очистки содержание CO_2 в лёгкой фракции должно быть $< 1 \cdot 10^{-4}\%$ об.
5. Содержание CO_2 в чистом продукте должно быть $< 5 \cdot 10^{-6}\%$ об.

Требуемый диапазон измеряемых концентраций CO_2 – 0,3 %об – $5 \cdot 10^{-6}\%$ об.

Основные методы анализа моносилана

Метод анализа	Предел обнаружения
Газовая хроматография	$1 \cdot 10^{-4}$ % об. (ДИП+метанатор)
	$1 \cdot 10^{-3}$ % об. (ДТП)
Хромато-масс-спектрометрия [1]	$8 \cdot 10^{-6}$ % об.
ИК-Фурье спектроскопия [2]	-

1. Крылов В.А. , Чернова О.Ю., Созин А.Ю. Хромато-масс-спектрометрическая идентификация примесей в изотопно-обогащенном силане // Масс-спектрометрия. 2007. –Т.4. - №2. – С. 125-130.
2. Сенников П.Г., Котков А.П., Адамчик С.А., Гришнова Н.Д., Чупров Л.А., Игнатов С.К. Примеси в моносилане, синтезированном различными методами // Неорганические материалы. 2010. - Т.46. - №4. - С.415-420.

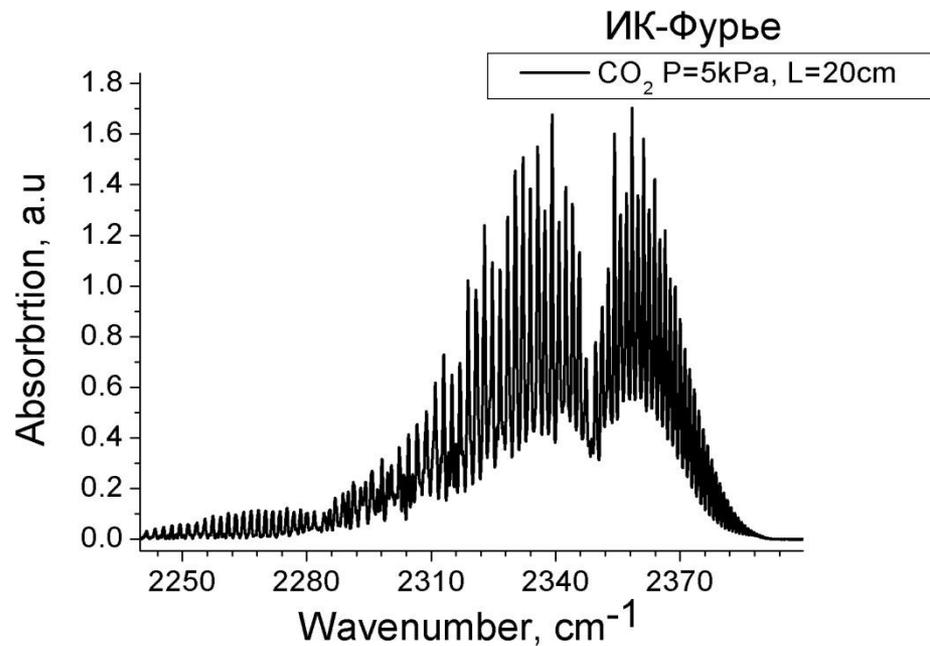
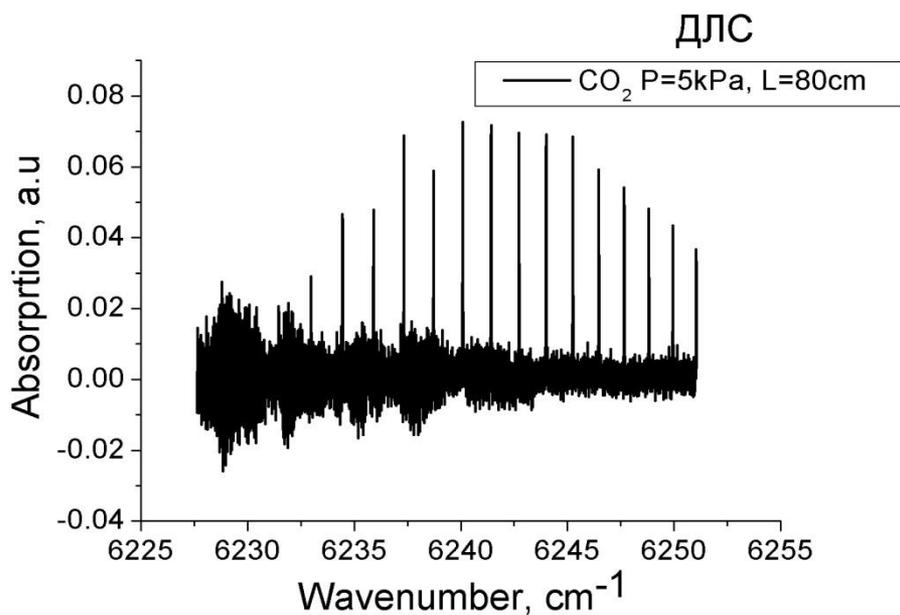
Цель работы:

- Разработка экспрессной методики анализа моносилана в ходе его очистки методом ИК-спектроскопии на содержание примеси углекислого газа с диапазоном измеряемых концентраций от 0,3% об. до $1 \cdot 10^{-4}$ % об.
- Разработка методики анализа моносилана методом ИК-спектроскопии на содержание примеси CO_2 с пределом обнаружения $5 \cdot 10^{-6}$ % об. для аттестации чистого продукта

Условия проведения экспериментов.

Аналитический прибор	Разрешение, см ⁻¹	Давление, торр	Аналитические кюветы
			L _{опт} , м. (Объём, л)
Vertex80v	0,1	7÷760	8м(2л)
IFS-125	0,1 - 0,005	7÷760	12,75м (5л)

Определение углекислого газа методами ДЛС и ИК-Фурье спектроскопии. $P(\text{CO}_2)=5\text{кПа}$.

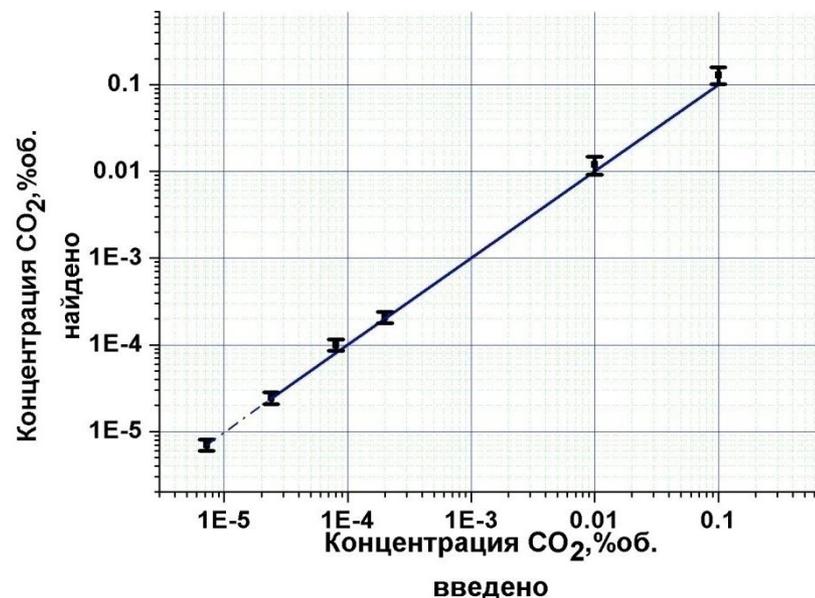


Полоса CO_2 , cm^{-1} (мкм)	Поглощение, $\text{cm}^{-1}/\text{атм}$
6240 (1,602)	$1,7 \cdot 10^{-23}$
2364 (4,23)	$3,5 \cdot 10^{-18}$

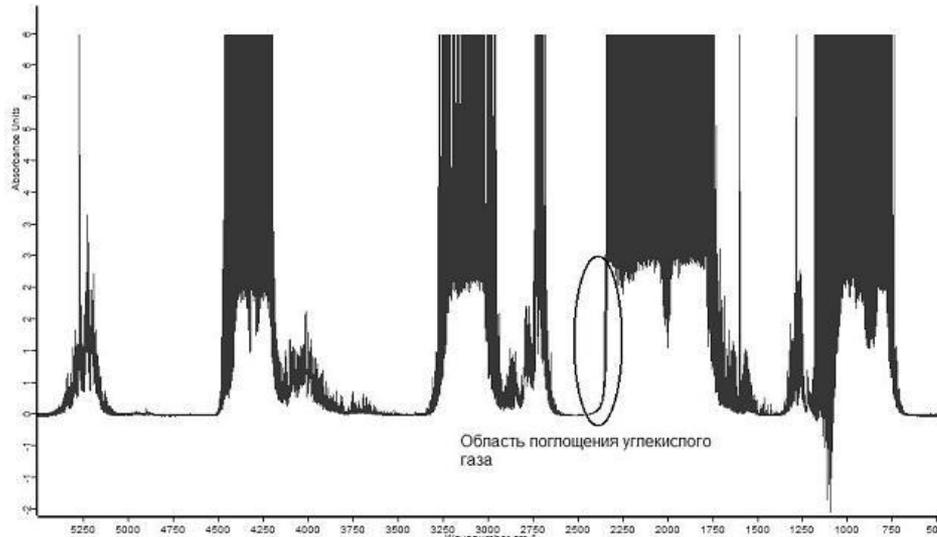
Приготовленные калибровочные смеси углекислого газа в моносилане

Примесь	Концентрация, % об.	Основное вещество
CO ₂	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-1}$	Моносилан
	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$	
	$(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	
	$(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	
	$(8,0 \pm 1,6) \cdot 10^{-5}$	
	$(4,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$	
	$(2,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	
	$(7,0 \pm 1,4) \cdot 10^{-6}$	

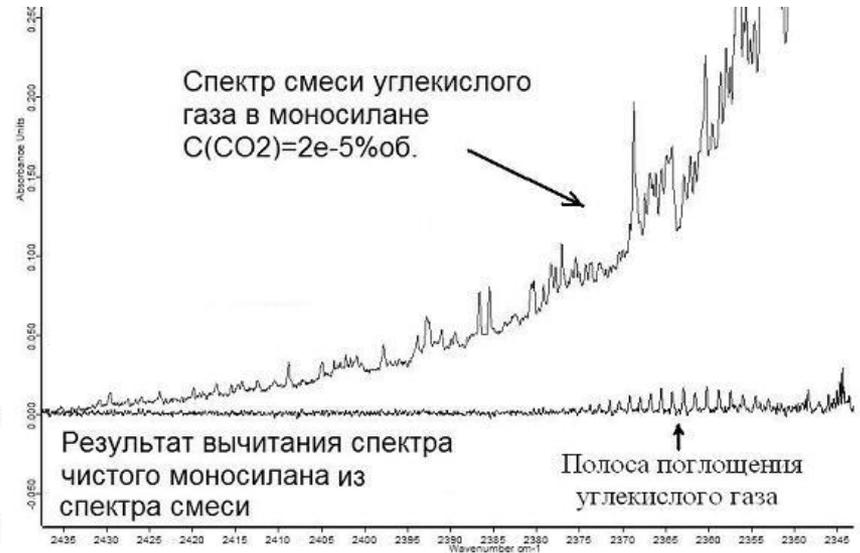
Результат измерения содержания углекислого газа в приготовленных смесях методом хромато-масс-спектрометрии.



Спектры смеси углекислого газа в моносилане, записанные на Vertex80v.



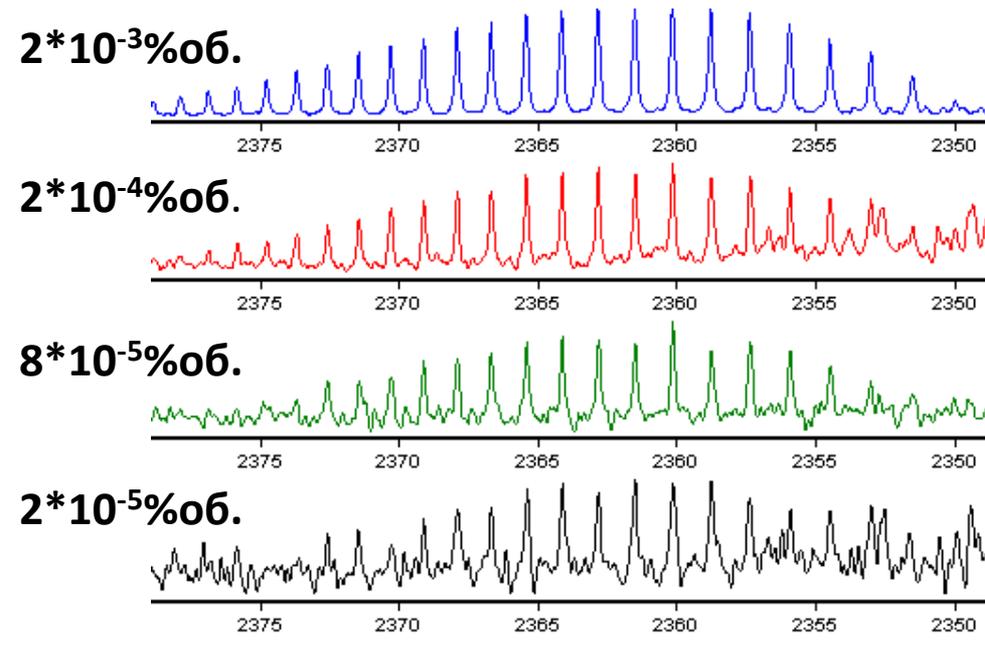
Спектр смеси углекислого газа в моносилане, концентрация CO₂- $2 \cdot 10^{-5}$ %об.



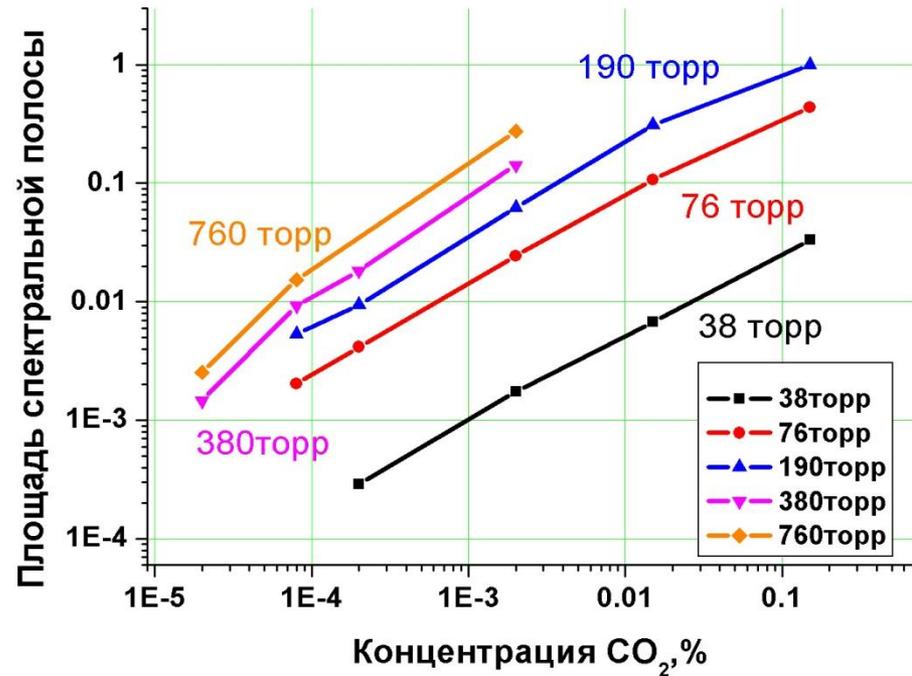
Участок спектра смеси углекислого газа в моносилане в области поглощения CO₂

Калибровочные зависимости определения содержания углекислого газа в моносилане на спектрометре Vertex 80v

Концентрация CO₂



Спектры смесей углекислого газа в моносилане



Калибровочные зависимости определения CO₂ в моносилане

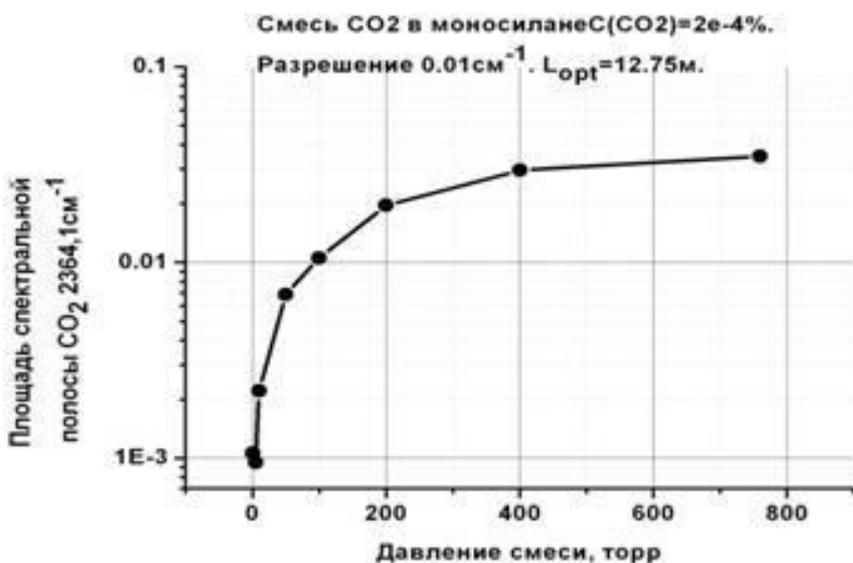
На спектрометре Vertex 80v достигнут предел обнаружения CO₂ в моносилане - 2*10⁻⁵ % об.

Возможность снижения предела обнаружения углекислого газа в моносилане была проверена на спектрометре IFS-125.

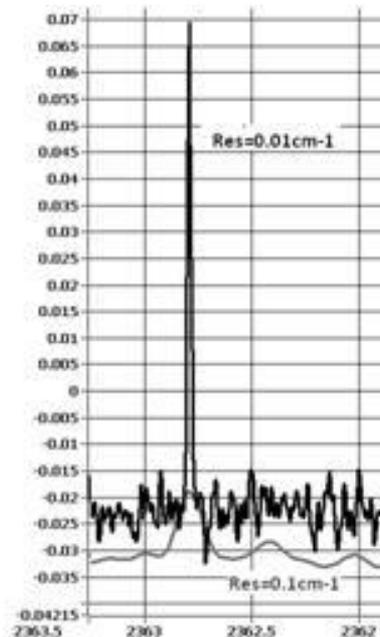
Преимущества IFS-125 перед Vertex 80v:

- Более высокое спектральное разрешение - 0.003см^{-1}
- Многоходовая кювета с большей длиной оптического пути
- Низкий уровень фона прибора по углекислому газу по сравнению с Vertex 80v

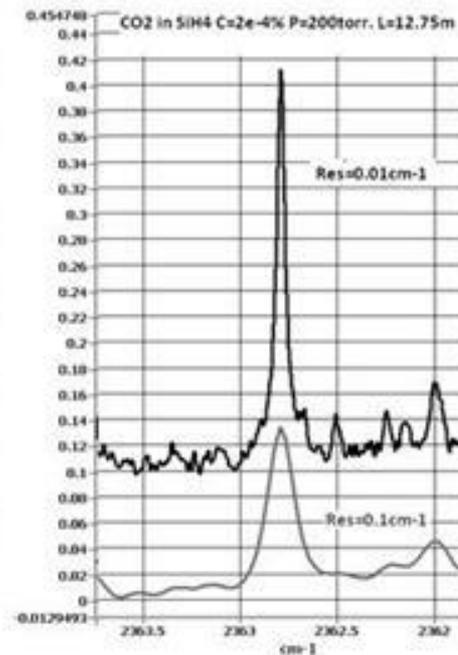
Зависимость площади и формы спектральной полосы CO_2 от давления пробы и оптического разрешения прибора.



Изменение площади спектральной полосы CO_2 при изменении давления пробы от 1 до 760 торр.



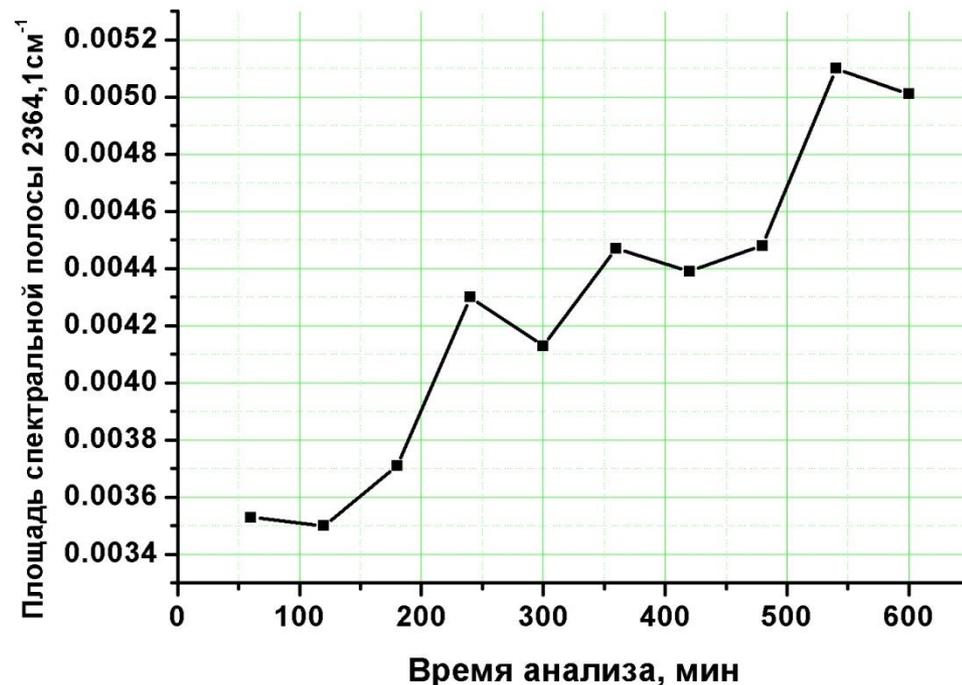
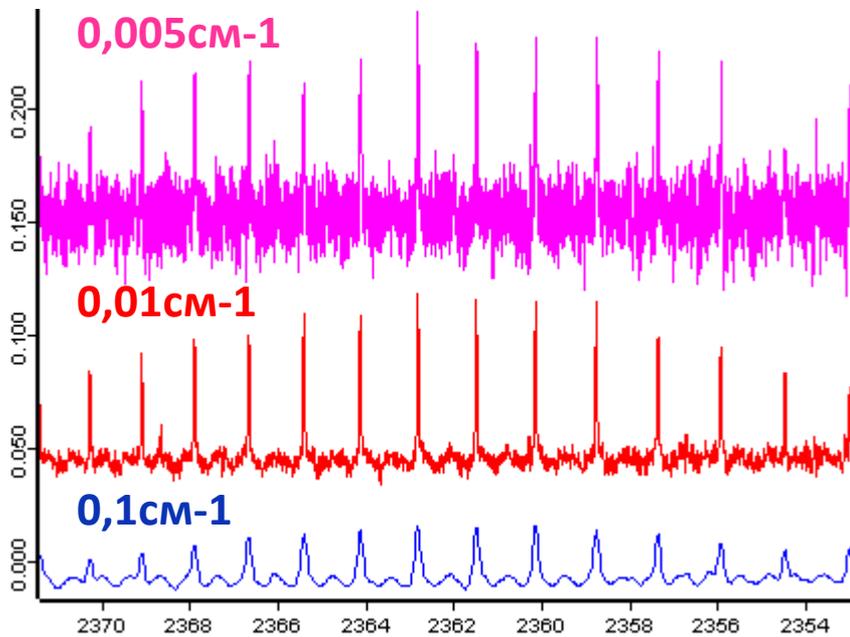
P = 10 торр



P = 200 торр

Форма спектральной линии CO_2 при разрешении 0,1 и 0,01 cm^{-1} и давлении 10 и 200 торр. Концентрация CO_2 – $2 \cdot 10^{-4}\%$

Влияние условий проведения анализа на величину полезного сигнала

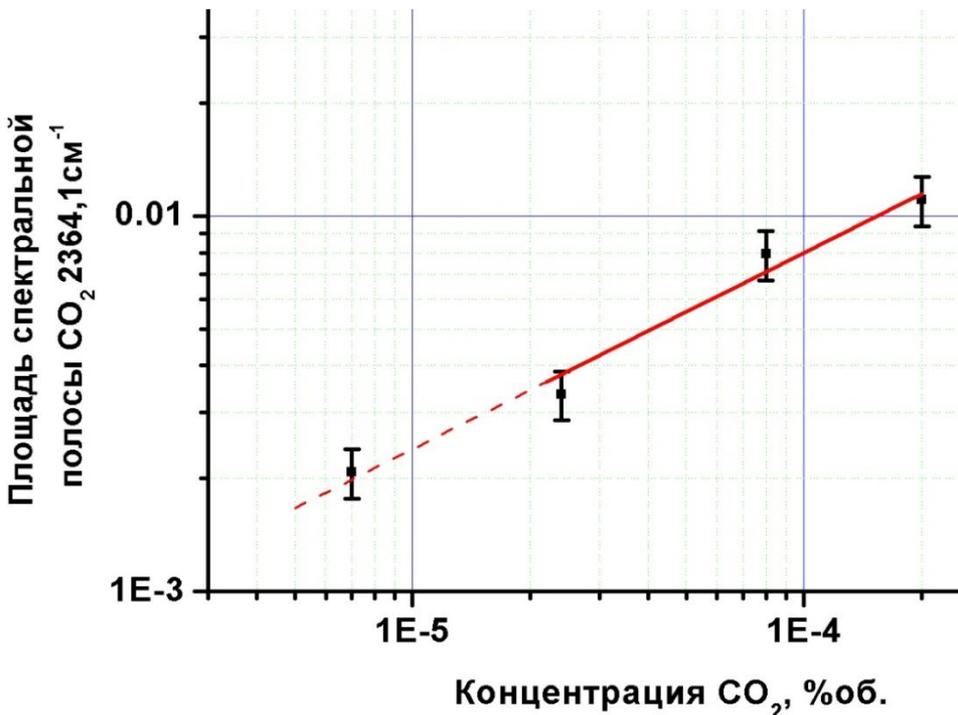


Участок спектра смеси CO_2 в SiH_4
Концентрация CO_2 – $2 \cdot 10^{-5}\%$ об.
Давление – 50 торр
Разрешение – 0,1; 0,01; $0,005\text{см}^{-1}$

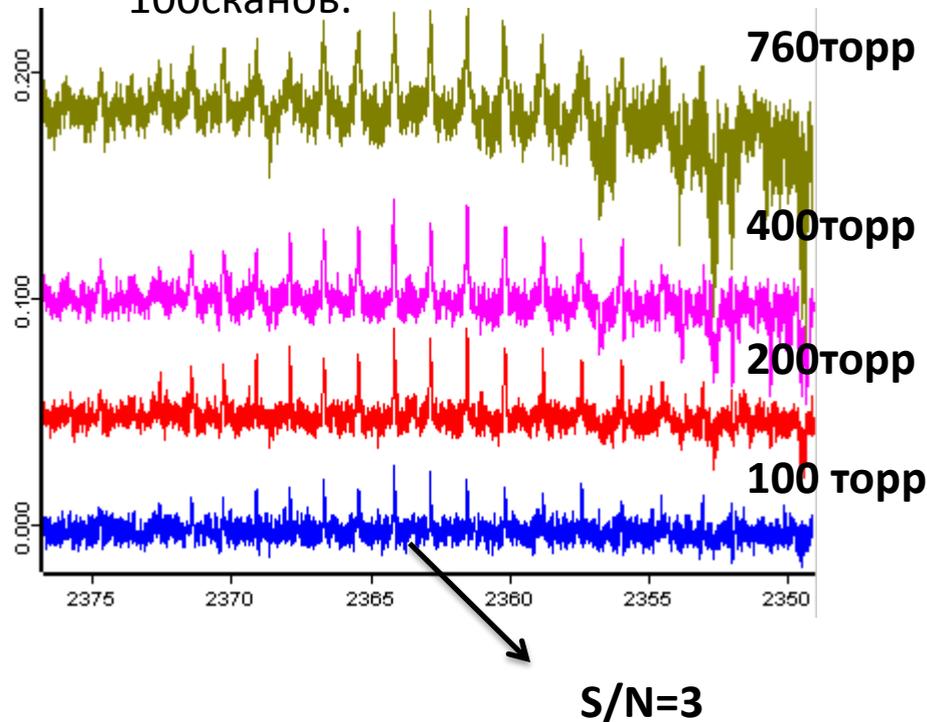
Изменение площади спектральной полосы CO_2 в зависимости от времени анализа, связанное с натеканием в кювету.

Калибровочная кривая определения содержания углекислого газа в моносилане на приборе IFS-125.

Давление пробы 100 торр, разрешение $0,01\text{см}^{-1}$

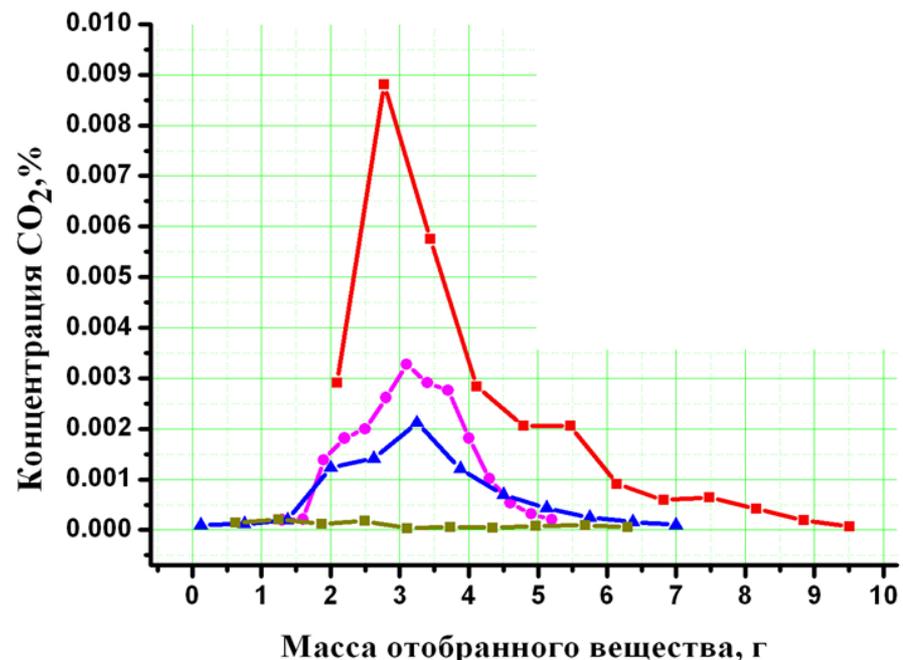
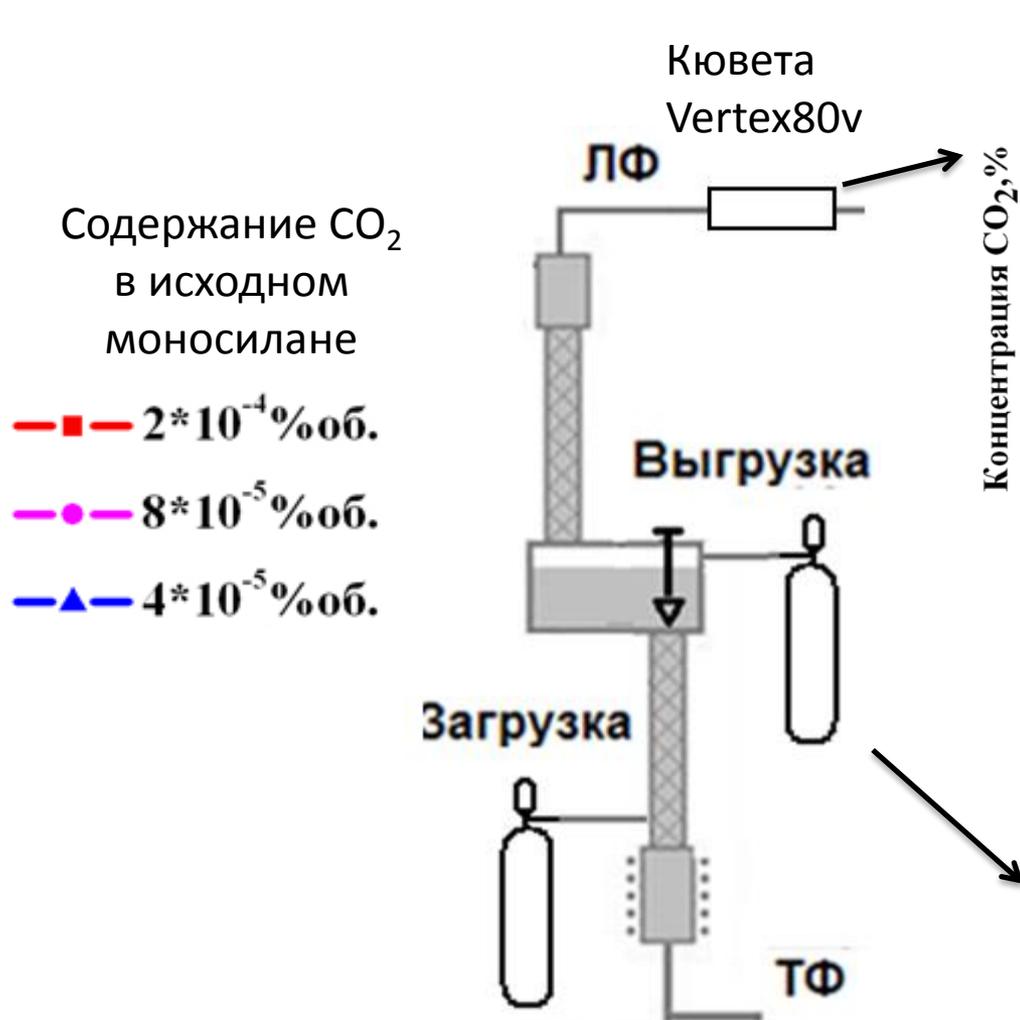


Спектры смеси CO_2 в SiH_4 .
 $C(\text{CO}_2) = 7 \cdot 10^{-6}$ %об. $\text{Res} = 0.01\text{см}^{-1}$.
100 сканов.



При определении углекислого газа в моносилане на спектрометре IFS-125 достигнут предел обнаружения $5 \cdot 10^{-6}$ %.

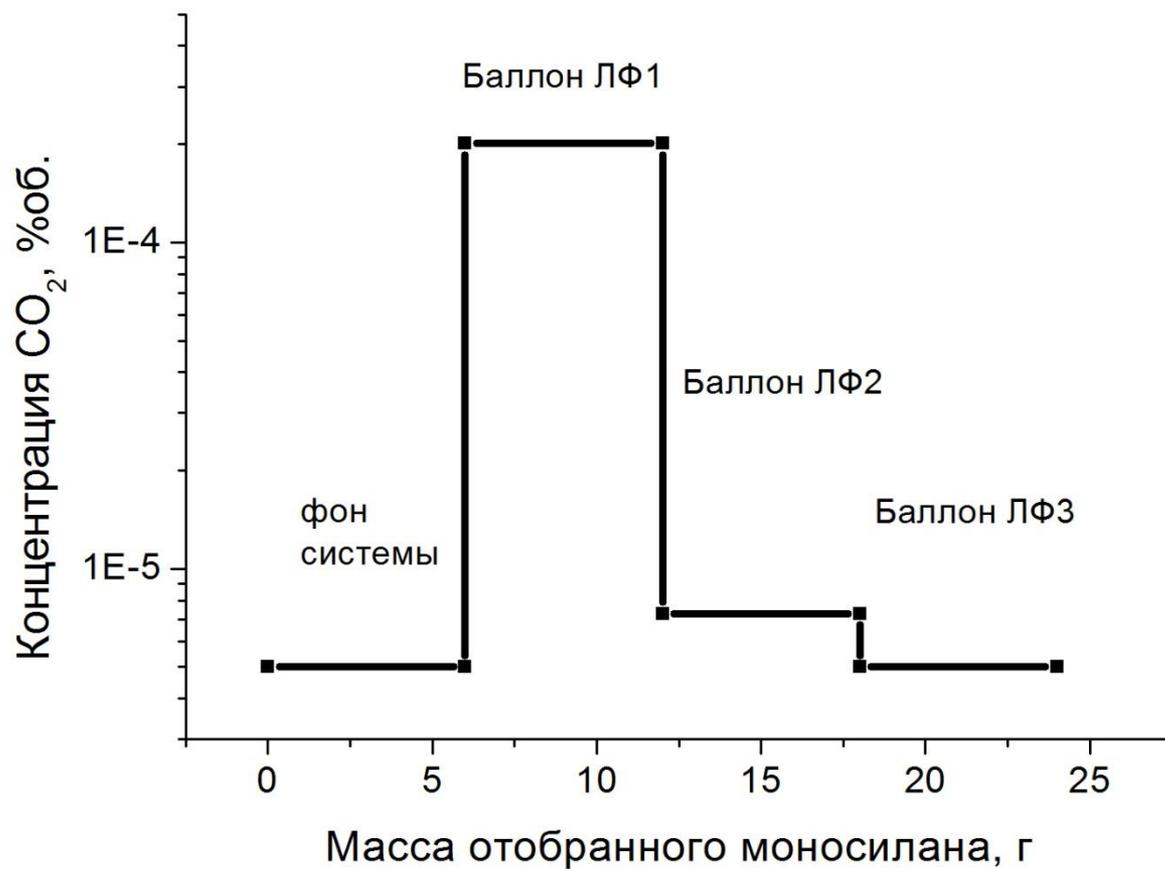
Определение CO_2 в отборах ЛФ при очистке проб моносилана с различным исходным содержанием CO_2



Изменение содержания CO_2 в отборах ЛФ

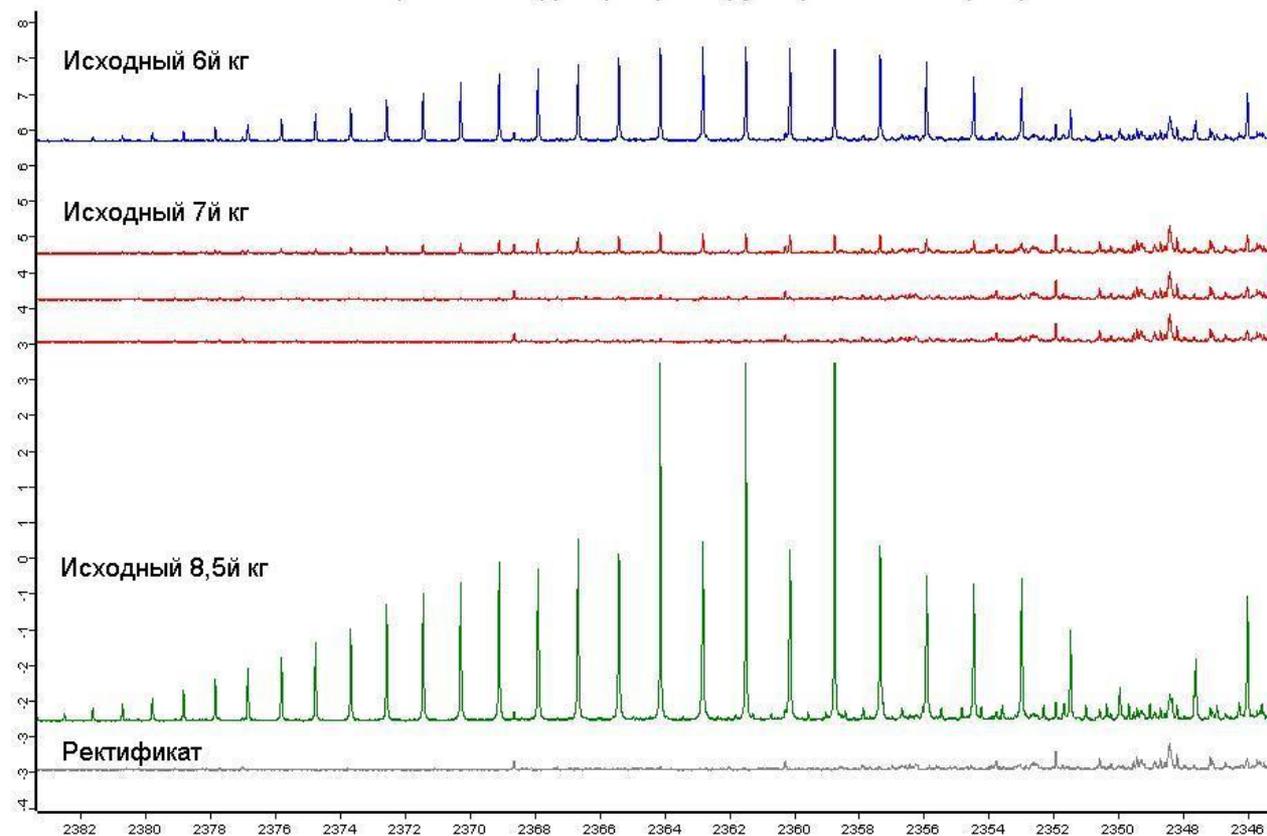
В результате очистки получен моносилан с содержанием углекислого газа $< 5 \cdot 10^{-6} \% \text{ об.}$

Изменение содержания CO₂ в баллонах с лёгкой фракцией при очистке образца моноизотопного моносилана ²⁸SiH₄



Определение углекислого газа в отборах лёгкой фракции при очистке моноизотопного $^{28}\text{SiH}_4$

Углекислый газ в отборах лёгкой фракции при загрузке различных образцов моносилана.



Расчётная концентрация CO_2 в исходном моносилане по рез-там анализа баллона ЛФ

$2,1 \cdot 10^{-5}$ %об.

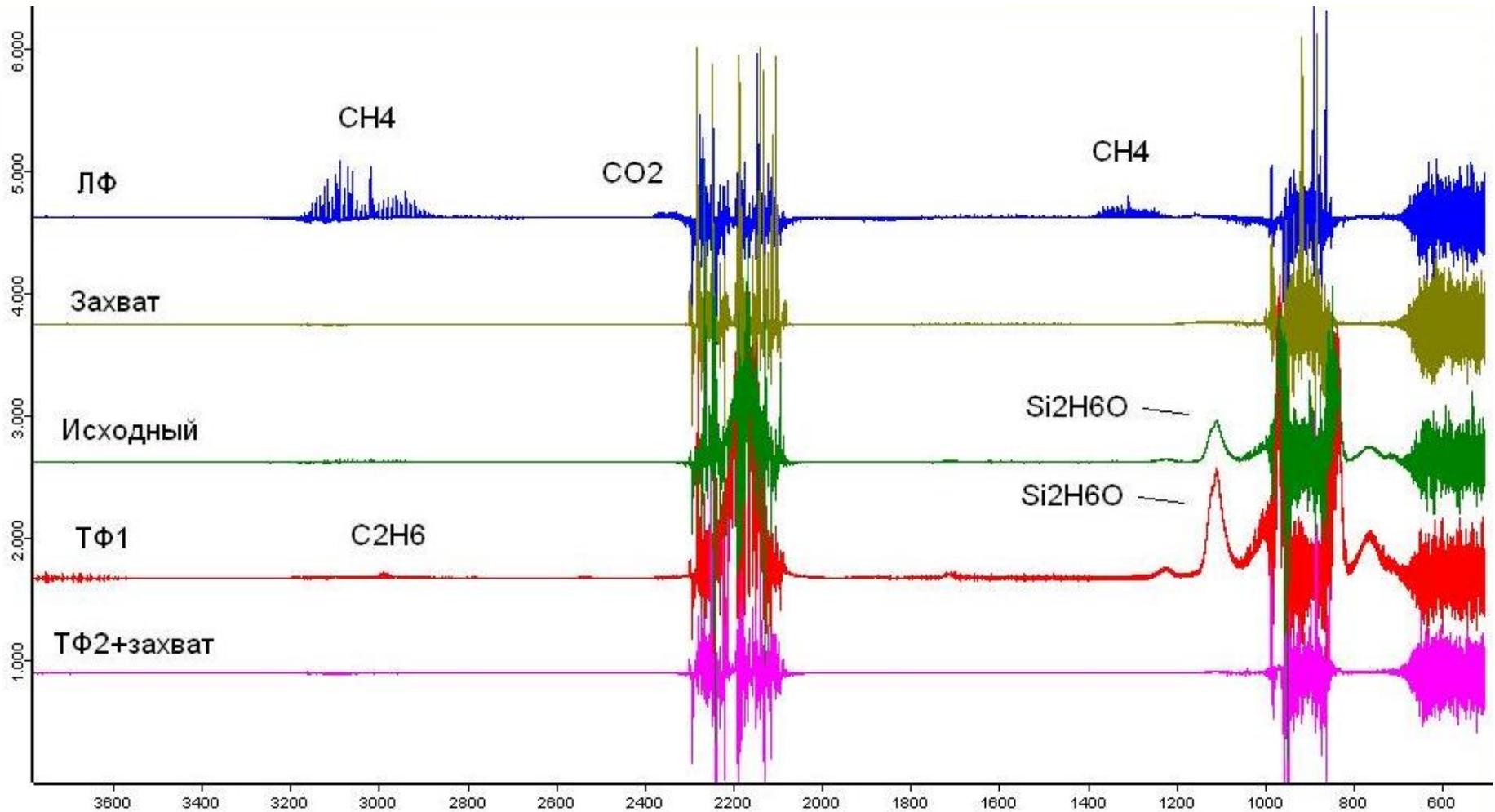
$1,2 \cdot 10^{-6}$ %об.

$1,1 \cdot 10^{-4}$ %об

$1 \cdot 10^{-7}$ %об

Спектры проб баллонов с ЛФ при загрузке различных образцов моносилана $^{28}\text{SiH}_4$

Анализ различных фракций моноизотопного $^{28}\text{SiH}_4$ на ИК-Фурье спектрометре IFS-125



Выводы:

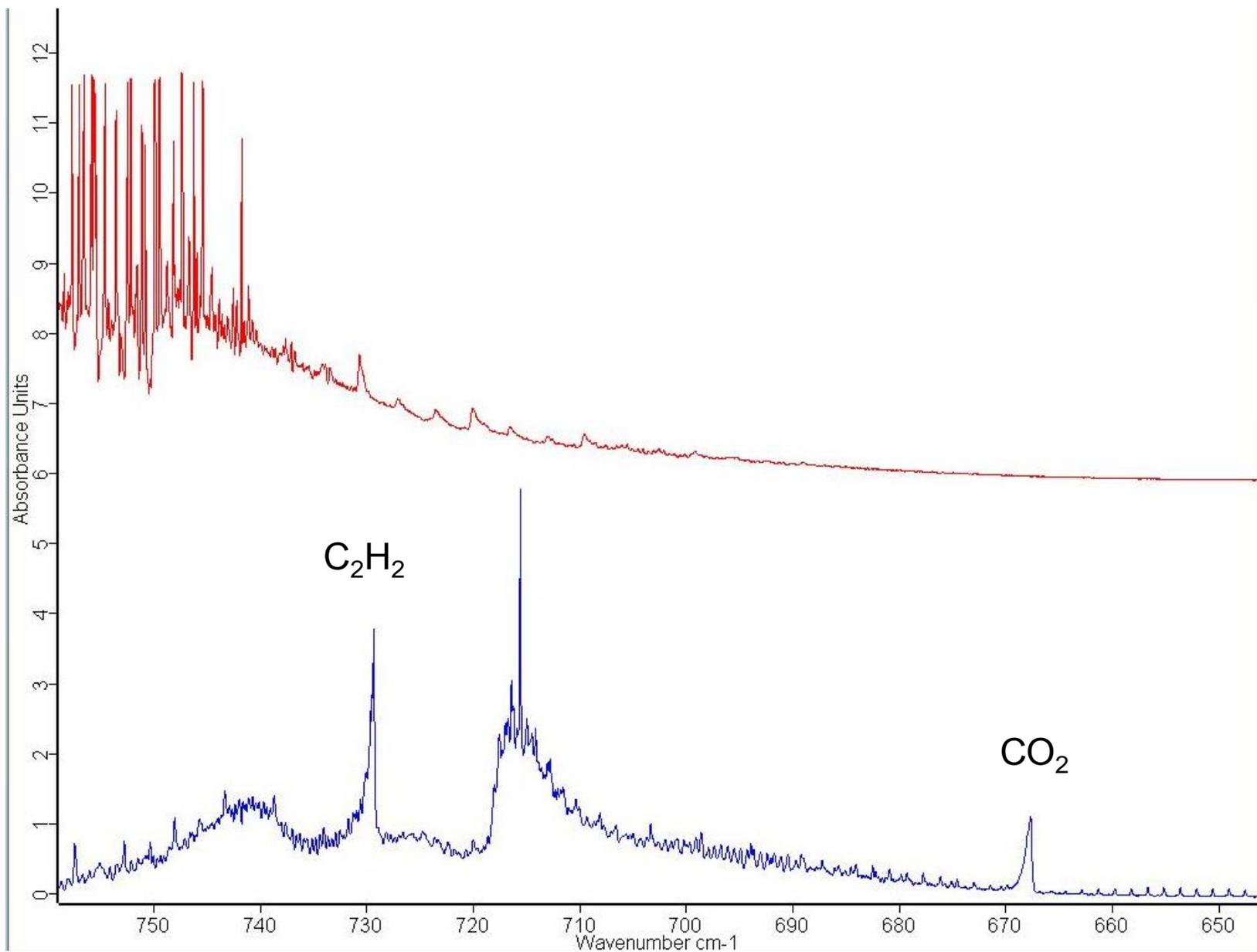
- Разработана методика определения содержания углекислого газа в процессе очистки моносилана с диапазоном измеряемых концентраций $0,3 - 2 \cdot 10^{-5} \% \text{об.}$
- Разработана методика определения содержания углекислого газа в высокочистом моносилане с пределом обнаружения - $5 \cdot 10^{-6} \% \text{об}$
- Разработана методика концентрирования на ректификационной колонне, позволяющая снизить предел обнаружения прямого метода анализа более чем на порядок.
- Разработанные методики применены в ходе получения образцов высокочистого моносилана.

Спасибо за внимание!

Анализ баллонов с фракциями ТФ и ЛФ моноизотопного $^{28}\text{SiH}_4$

ТФ

ЛФ



Методы получения моносилана

1. Ацидолиз силицида магния



3. Каталитическое диспропорционирование триэтоксисилана

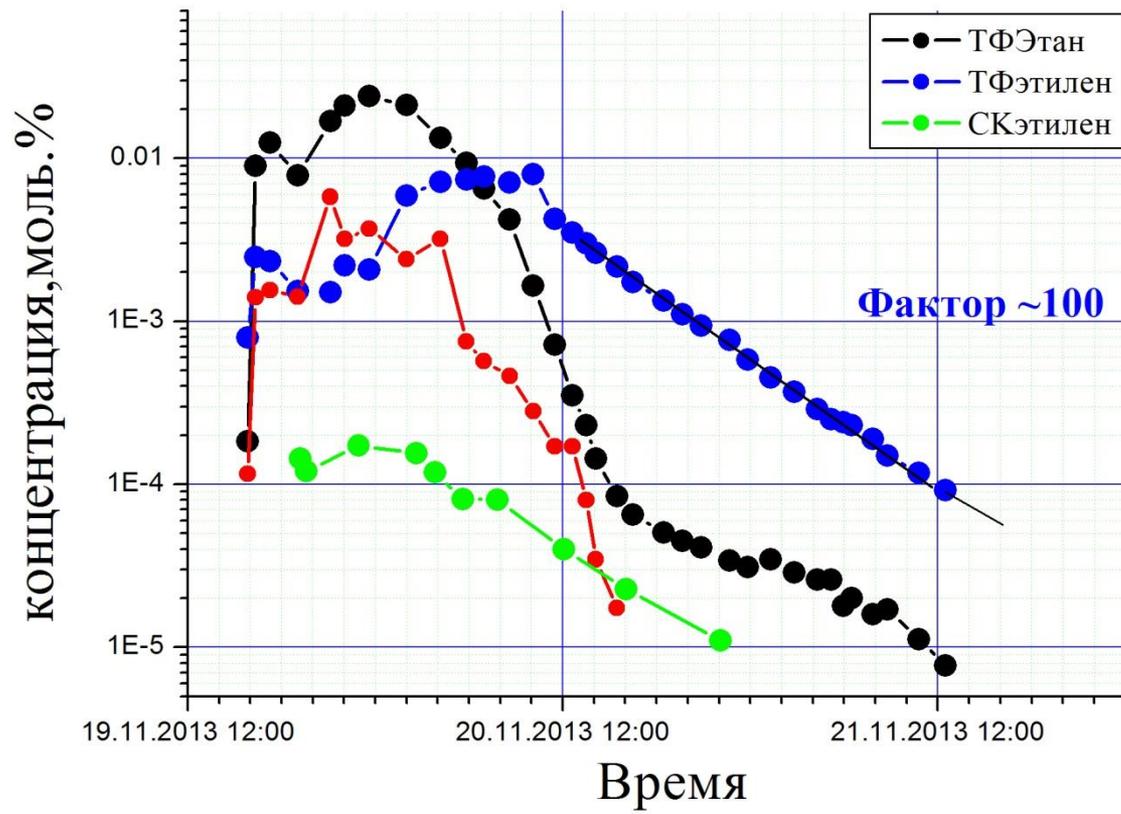


2. Каталитическое диспропорционирование трихлорсилана

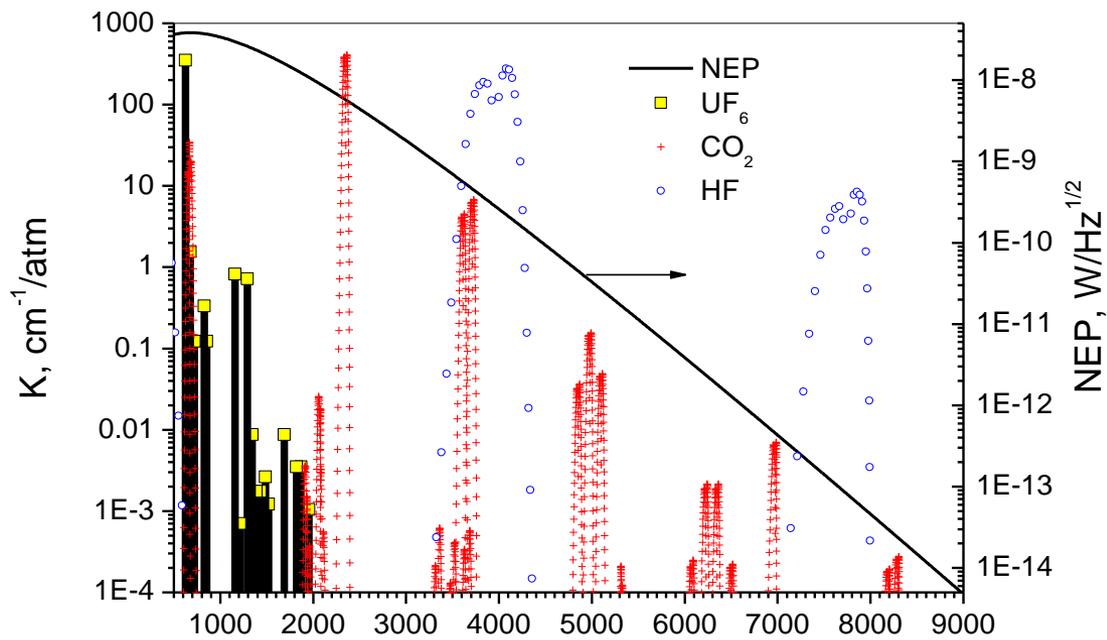
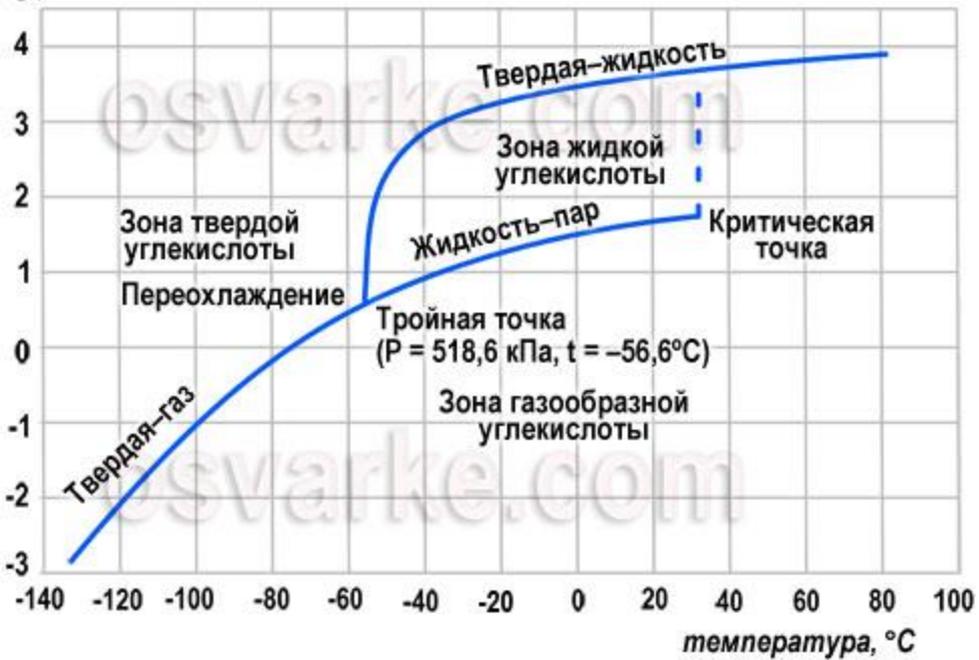


4. Гидрирование галогенпроизводных кремния

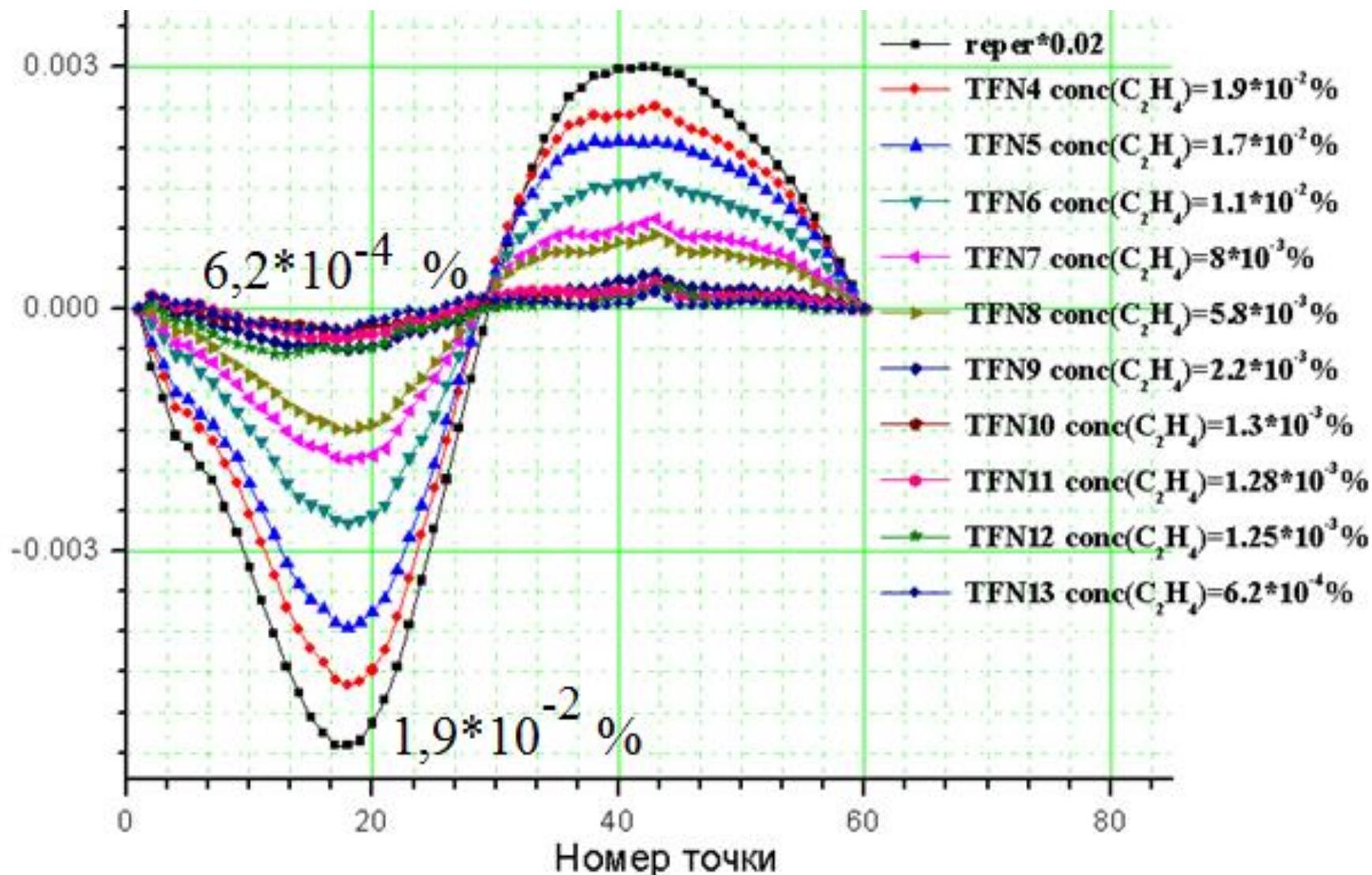




Давление,
p в кг/см²



АМПЛИТУДА, ОТН.ЕД.



Требуемый диапазон измеряемых концентраций CO₂ в ходе очистки моносилана

0,3 – 1*10⁻⁴ %об

Требования к содержанию примесей в конце процесса очистки



Примесь	Температура кипения, °С	Коэффициент разделения жидкость-пар α	
		Идеальный	Экспериментальный
Более летучие, чем силан, примеси (ЛФ)			
CO ₂	-78,5		
CH ₄	-161,4	1/ α = 16	15,3
Менее летучие, чем силан, примеси (ТФ)			
C ₂ H ₄	-103,5	1,68	1,26
B ₂ H ₆	-92,4		1,37
GeH ₄	-88,5		2,26
Силан	-88,5	1,24	3,2

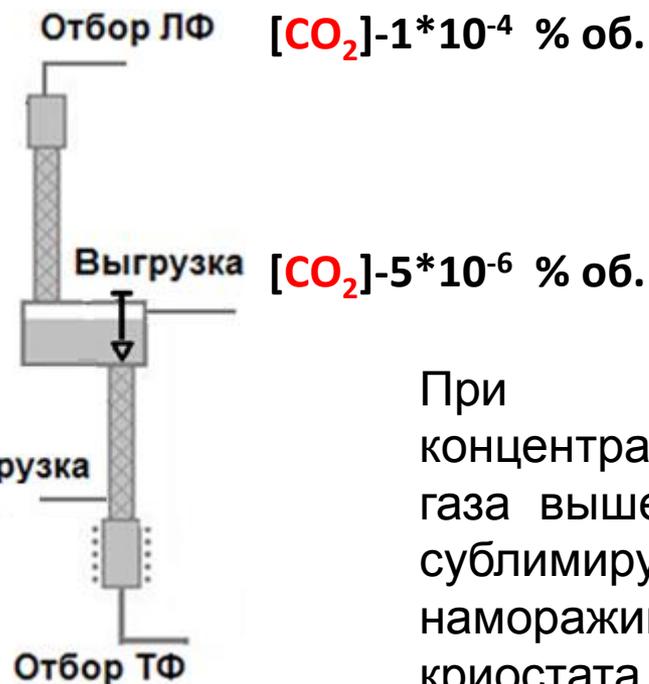
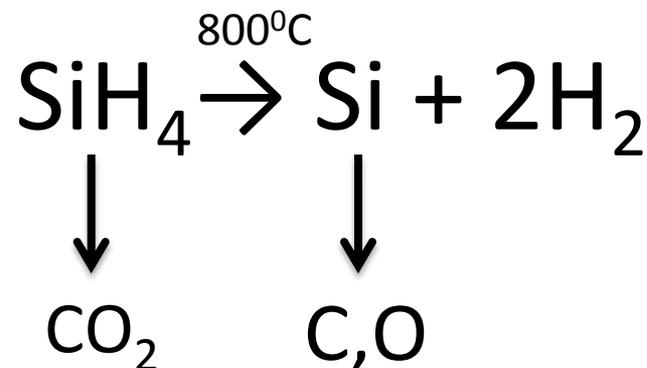


Схема ректификационной колонны.

При концентрации у газа выше 0,3% сублимирует намораживается криостата, чем допускать

Содержание примесей в моносилане, выпускаемом фирмой «Matheson Tri Gas»

Grade	ULSI 6N*
Purity, %	99.9999
Oxygen + Argon	≤0.06 ppmv
Nitrogen	≤0.5 ppmv
Carbon Dioxide	≤0.05 ppmv
Carbon Monoxide	≤0.08 ppmv
Hydrogen	≤20.0 ppmv
Water	≤0.5 ppmv
Helium	≤1.0 ppmv
Methane	≤0.04 ppmv
THC (Sum of C ₂ – C ₄)	≤0.1 ppmv
Total Chlorosilanes	≤0.1 ppmv
Disilane	≤0.5 ppmv
Disiloxane	≤0.05 ppmv
Resistivity, N-type (ohm-cm)	>10,000



Содержание CO₂ < 5*10⁻⁶%об