

УДК 547.245.04:543.544(043)

## ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПРИМЕСЕЙ В СИЛАНЕ ПРИРОДНОГО ИЗОТОПНОГО СОСТАВА И ОБОГАЩЕННОМ ИЗОТОПОМ $^{28}\text{Si}$

**В.А. Крылов<sup>1, 2</sup>, О.Ю. Чернова<sup>1</sup>, А.Ю. Созин<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук Институт химии высокочистых веществ  
им. Г.Г. Десятых РАН  
603950, ГСП-75, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

<sup>2</sup>Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
химический факультет  
603950, г. Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23  
k658995@mail.ru

Поступила в редакцию 14 ноября 2011 г.

Методом хромато-масс-спектрометрии проведена идентификация примесей в силане природного и изотопно-обогащенного состава. Идентифицировано 40 примесных веществ, из них 21 установлено впервые. Получены и охарактеризованы масс-спектры тетра- и пентасиланов, фторпроизводных дисилоксана, три- и тетраилоксанов.

**Ключевые слова:** хромато-масс-спектрометрия, идентификация, изотопно-обогащенный силан, примеси, масс-спектры.

**Крылов Валентин Алексеевич** – заведующий лабораторией аналитической химии высокочистых веществ ИХВВ РАН, заведующий кафедрой аналитической химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского, доктор химических наук.

Область научных интересов: аналитическая химия, неорганическая химия, хроматография, хромато-масс-спектрометрия, примесный состав.

Автор более 190 публикаций.

**Чернова Ольга Юрьевна** – старший научный сотрудник ИХВВ РАН.

Область научных интересов: аналитическая химия, высокочистые летучие неорганические гидриды, газовая хроматография, хромато-масс-спектрометрический анализ, метрология.

Автор 30 публикаций.

**Созин Андрей Юрьевич** – научный сотрудник ИХВВ РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов: аналитическая химия, высокочистые летучие неорганические гидриды, хромато-масс-спектрометрический анализ.

Автор 20 публикаций.

### Введение

В настоящее время высокий интерес проявляется к высокочистому кремнию, в том числе к изотопно-обогащенному, как перспективному материалу для микроэлектроники [1]. Применение кремния в высокоточных технологиях обуславливает жёсткие требования к чистоте силана, используемого для его получения. Наибольшее распространение для получения силана природного изотопного состава нашли методы синтеза из силицида магния, восстановления галогенидов кремния гидридами металлов, а также диспропорционирования триэтоксисилана и трихлорсилана [2]. Примесный состав такого силана хорошо изучен [2, 3]. В настоящее время число примесей, идентифи-

цированных в высокочистом силане природного изотопного состава и контролируемых крупнейшими его производителями, не превышает 20 [4-8]. Этими примесями являются постоянные газы, диоксид углерода, углеводороды  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ , гомологи, алкилпроизводные и хлорпроизводные силана. Изотопно-обогащенный силан получают восстановлением изотопно-обогащенного тетрафторида кремния гидридом кальция [9]. Примесный состав изотопно-обогащенного силана исследован методами хромато-масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии [10-14]. Идентифицированными в  $^{28}\text{SiH}_4$  примесями являются постоянные газы, углеводороды  $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$ , гомологи и алкилпроизводные силана, летучие неорганические гидриды, хлорсодержащие и

фторсодержащие углеводороды, фторсиланы. При синтезе силана из  $\text{SiF}_4$  велика вероятность образования фторсодержащих гомологов силана и фторсилоксанов. Хроматографическая идентификация таких примесей осложнена их высокой реакционной способностью (возможностью самовоспламенения и легкой гидролизуемостью), трудностью синтеза и выделения в чистом виде. Кроме того, их определение возможно при использовании хроматографических фаз, химически стойких к фторидам кремния. В работах [10-12] установлено, что колонка GS-GasPro с модифицированным силикагелем непригодна для определения таких примесей. В [15, 16] показано, что высокой термической и химической устойчивостью к силану обладает сорбент политриметилсилилпропин (ПТМСП), поэтому его применение может существенно расширить круг определяемых примесей.

Целью настоящей работы является расширение сведений о примесном составе силана природного изотопного состава и обогащенного изотопом  $^{28}\text{Si}$  методом хромато-масс-спектрометрии с применением высокоэффективного сорбента ПТМСП.

## Экспериментальная часть

Идентификацию примесей проводили в силане различной чистоты с природным изотопным составом  $\text{SiH}_4$  и в  $^{28}\text{SiH}_4$ , полученном из изотопно-обогащенного тетрафторида кремния. Содержание изотопа кремния  $^{28}\text{Si}$  в силане  $^{28}\text{SiH}_4$  составляло 99.99 %.

Анализ силана проводили с использованием хромато-масс-спектрометра Agilent 6890/MSD 5973N с квадрупольным масс-анализатором. Масс-спектры регистрировали в режиме ионизации электронным ударом (ЭУ) (энергия электронов 70 эВ) и в режиме химической ионизации (ХИ) метаном с регистрацией положительных ионов (энергия ионизирующих электронов 149 эВ, расход газа-реагента 1 мл/мин). Температура источника ионов составляла 150 °С, температура квадрупольного фильтра масс – 106 °С, температура интерфейса – 200 °С.

Для разделения примесей использовали капиллярную адсорбционную колонку 25 м x 0.26 мм,  $d_f = 0.25$  мкм с сорбентом ПТМСП. В качестве газа-носителя применяли гелий марки 60 (ТУ 0271-011-45905715-02). Линейная скорость газа-носителя в колонке составляла 30 см/с. Начальная температура колонки составляла 30 °С (8 мин), затем её повышали со скоростью 10 °С/мин до 130 °С и выдерживали при этой температуре до окончания анализа. Во время выхода основного компонента (силана) питание детектора отключали для исключения перегорания катода. Время включения катода составляло 1.90 мин после начала анализа.

Дозирование силана в хроматографическую колонку осуществляли с помощью системы пробоотбора, описанной в [10]. Вводимый объем пробы в колонку составлял 50 мкл при давлении до 1 атм.

Примеси идентифицировали сравнением их экспериментальных масс-спектров с масс-спектрами веществ базы данных NIST и опубликованными в литературе [17, 18]. Для идентификации кремнийсодержащих веществ в  $^{28}\text{SiH}_4$  также использовали базу данных NIST, т.к. доля  $^{28}\text{Si}$  в силане с природной распространенностью изотопов составляет 92.27 %, что близко к величине обогащения образца. В тех случаях, когда в базе данных отсутствовали масс-спектры исследуемых соединений, их молекулярный вес устанавливали по квазимолекулярным ионам в масс-спектрах ХИ метаном и идентифицировали по характеристическим пикам, соответствующим осколочным ионам, образованным в результате ионизации ЭУ. В задачу идентификации входило определение элементного состава молекулы примеси, установление брутто-формулы, соответствующей молекулярной массе определяемого соединения, и структурной формулы, объясняющей состав осколочных ионов. Исходя из способа получения силана, в масс-спектрах идентифицируемых соединений ожидали появление групп пиков с характеристическим отношением интенсивностей, обусловленным естественным изотопным составом элементов Si, O, H, F и C. Брутто-формулы неизвестных соединений устанавливали с помощью программы ISOFORM ver. 1.02 for WINDOWS, для заданного набора элементов и молекулярного веса. Основной вклад в формирование характеристического отношения интенсивностей пиков в группах вносит присутствие атомов кремния, поэтому идентификацию примесей проводили при анализе силана естественного изотопного состава.

## Результаты и их обсуждение

Результаты исследования разделительной способности колонки с сорбентом ПТМСП приведены в таблице. Разрешение пиков  $R_s$  на хроматограмме рассчитывали по формуле, приведенной в работе [21]. Видно, что колонка с ПТМСП позволяет достигнуть достаточного хроматографического разрешения большинства веществ. Индивидуальное определение примесей  $\text{N}_2$  -  $\text{O}_2$  - Ar,  $\text{Si}_2\text{H}_6$  -  $\text{Si}_2\text{H}_6\text{O}$  и *изо* -  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$  - *н* -  $\text{C}_7\text{H}_{16}$  с низким разрешением не вызывало трудностей – их регистрацию проводили по характеристическим пикам масс-спектров.

На рис. 1 приведена хроматограмма образца силана, обогащенного изотопом  $^{28}\text{Si}$ . Из рисунка и таблицы видно, что данная колонка позволяет определять примеси алкилсиланов, гомологов силана, дисилоксана, предельных и

Таблица

Параметры хроматографического разделения колонки с сорбентом ПТМСП:  $M.м.$  – молекулярная масса, а.е.м.;  $T_{кип}$  – температура кипения, °C;  $t_r$  – время удерживания примеси, мин;  $N$  – эффективность хроматографического разделения, т.т./м;  $R_s$  – величина хроматографического разрешения

Примесь	$M.м.$ , а.е.м. [19, 20]	$T_{кип}$ , °C [19, 20]	$t_r$ , мин	$N$ , т.т./м	$R_s$
N <sub>2</sub>	28.01	-195.8	1.65	270	0.00
O <sub>2</sub>	32.00	-182.97	1.65	270	0.00
Ar	39.95	-85.9	1.65	250	0.83
SiH <sub>4</sub> (как примесь)	32.12*	-112	1.73	290	2.36
CH <sub>3</sub> SiH <sub>3</sub>	46.14*	-56.9	2.20	610	2.07
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	42.08	-47.75	2.30	550	6.76
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44.09	-42.06	2.56	550	2.10
Si <sub>2</sub> OF <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	132.18*†	не найдена	2.97	245	1.42
Si <sub>2</sub> OF <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	114.19*†	не найдена	3.37	265	2.10
Si <sub>2</sub> OFH <sub>5</sub>	96.20*†	не найдена	3.98	941	1.10
Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	62.22*	-14.5	4.32	460	0.25
Si <sub>2</sub> OH <sub>6</sub>	78.22*†	-15.2	4.35	530	1.90
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SiH <sub>3</sub>	60.17*	-13.7	5.16	482	0.90
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> 1-пропен-2-метил	56.10	-7.01	5.49	249	0.85
изо-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58.12	-11.7	5.91	250	1.04
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> 1-бутен	56.10	-6.25	6.50	406	0.77
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> 2-бутен	56.10	3.72	6.71	392	2.55
н-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58.12	-0.5	7.49	1170	19.14
(SiH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	76.25*	-20.1	11.05	3930	9.65
Si <sub>3</sub> O <sub>2</sub> F <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	160.29*†	не найдена	13.76	6236	0.45
н-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	72.15	36.07	13.82	20915	1.30
Si <sub>3</sub> O <sub>2</sub> FH <sub>7</sub>	142.30*†	не найдена	14.00	9426	1.72
Si <sub>3</sub> O <sub>2</sub> H <sub>8</sub> трисилоксан	124.31*†	не найдена	14.35	10236	2.89
Si <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	92.32*	52.9	15.08	10520	1.85
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78.12	80.10	15.42	16085	2.25
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>	88.22*	55.9	16.18	15554	5.23
н-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	86.18	68.74	17.11	25919	3.60
изо-Si <sub>4</sub> O <sub>3</sub> H <sub>10</sub> тетрасилоксан	170.41*†	не найдена	18.32	1608	1.02
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> толуол	92.14	110.62	18.66	34194	2.65
н-Si <sub>4</sub> O <sub>3</sub> H <sub>10</sub> тетрасилоксан	170.41*†	не найдена	18.77	16363	1.95
изо-Si <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	122.42*†	не найдена	19.83	1003	0.34
н-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	100.20	98.43	20.01	26405	1.67
н-Si <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	122.42*†	не найдена	20.47	6799	6.23
1,2-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> о-ксилол	106.17	144.41	22.59	17240	2.49
1,3-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> м-ксилол	106.17	139.1	23.19	14395	0.74
1,4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> п-ксилол	106.17	138.35	23.33	12823	2.11
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> этилбензол	106.17	136.15	23.90	12417	5.67
н-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	114.24	125.6	25.67	11440	5.52
изо-Si <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	152.52*†	не найдена	33.77	200	1.41
н-Si <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	152.52*†	не найдена	37.04	1419	3.41
н-C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	128.26	150.8	40.30	6145	

Примечание: \* – для природного изотопного состава; † – рассчитаны по атомным массам элементов.

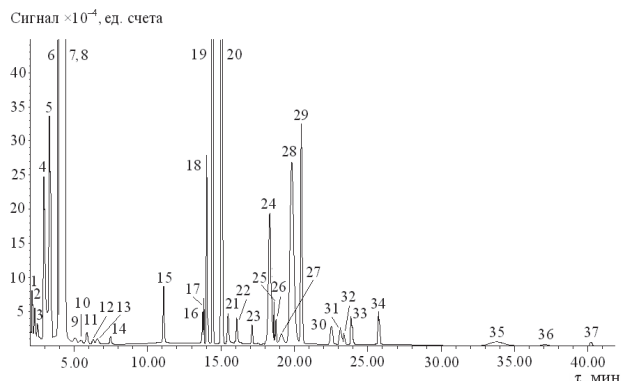


Рис. 1. Хроматограмма образца силана  $^{28}\text{SiH}_4$ , полученная с использованием колонки с сорбентом политриметилсилилпропином  $25 \text{ м} \cdot 0.26 \text{ мм}$ ,  $d_f = 0.25 \text{ мкм}$ : 1 –  $\text{CH}_3\text{SiH}_3$ , 2 –  $\text{C}_3\text{H}_6$ , 3 –  $\text{C}_3\text{H}_8$ , 4 –  $\text{Si}_2\text{OF}_3\text{H}_3$ , 5 –  $\text{Si}_2\text{OF}_2\text{H}_4$ , 6 –  $\text{Si}_2\text{OFH}_5$ , 7 –  $\text{Si}_2\text{H}_6$ , 8 –  $\text{Si}_2\text{OH}_6$ , 9 –  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiH}_3$ , 10 –  $\text{C}_4\text{H}_8$  1-пропен-2-метил, 11 –  $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ , 12 –  $\text{C}_4\text{H}_8$  1-бутен, 13 –  $\text{C}_4\text{H}_8$  2-бутен, 14 –  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ , 15 –  $(\text{SiH}_3)_2\text{CH}_2$ , 16 –  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{F}_2\text{H}_6$ , 17 –  $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ , 18 –  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{FH}_7$ , 19 –  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{H}_8$ , 20 –  $\text{Si}_3\text{H}_8$ , 21 –  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 22 –  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$ , 23 –  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ , 24 –  $i\text{-Si}_4\text{O}_3\text{H}_{10}$ , 25 –  $\text{C}_7\text{H}_8$  толуол, 26 –  $n\text{-Si}_4\text{O}_3\text{H}_{10}$ , 27 –  $i\text{-Si}_4\text{H}_{10}$ , 28 –  $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ , 29 –  $n\text{-Si}_4\text{H}_{10}$ , 30 – 1,2- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$  о-ксилол, 31 – 1,3- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$  м-ксилол, 32 – 1,4- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$  п-ксилол, 33 –  $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5$  этилбензол, 34 –  $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$ , 35 –  $i\text{-Si}_5\text{H}_{12}$ , 36 –  $n\text{-Si}_5\text{H}_{12}$ , 37 –  $n\text{-C}_9\text{H}_{20}$

непредельных углеводородов  $\text{C}_3\text{-C}_9$ , ароматических углеводородов. Примеси более летучих веществ перекрываются пиком основного компонента, поэтому определение их не проводили.

При идентификации большинства примесей в силане коэффициенты подобия их масс-спектров с библиотечными базами данных NIST составили 0.85-0.99. Для 14 примесей они не превышали 0.40, что не позволило правильно идентифицировать эти вещества. Сравнение полученных масс-спектров этих примесей с опубликованными в работах [17, 18] позволило

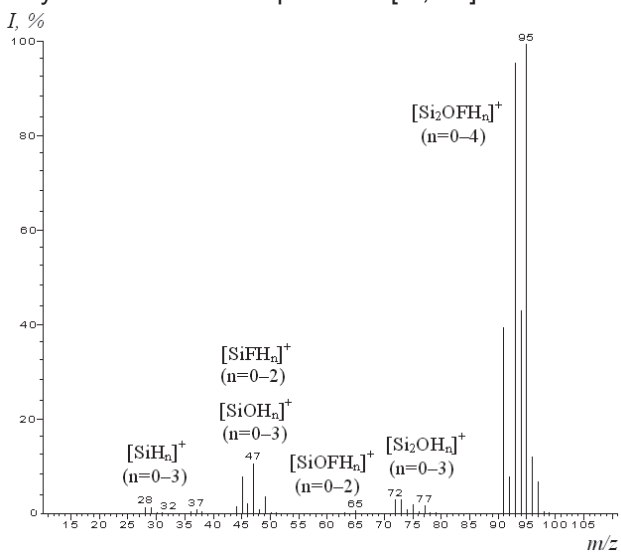


Рис. 2. Масс-спектр  $\text{Si}_2\text{OF}_5\text{H}$

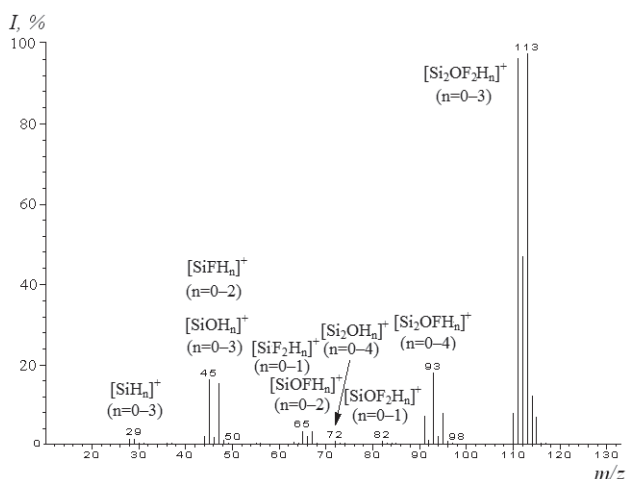
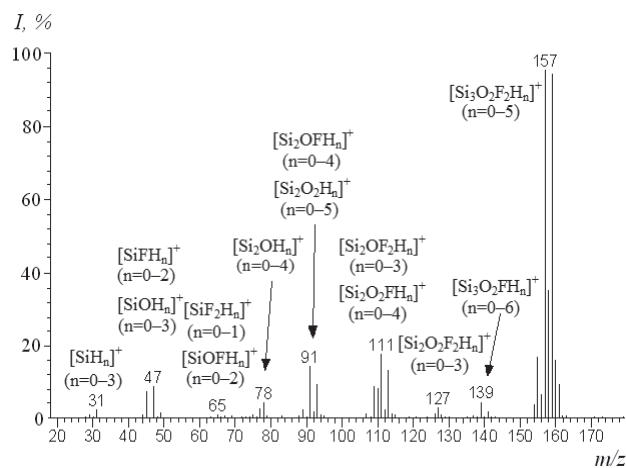
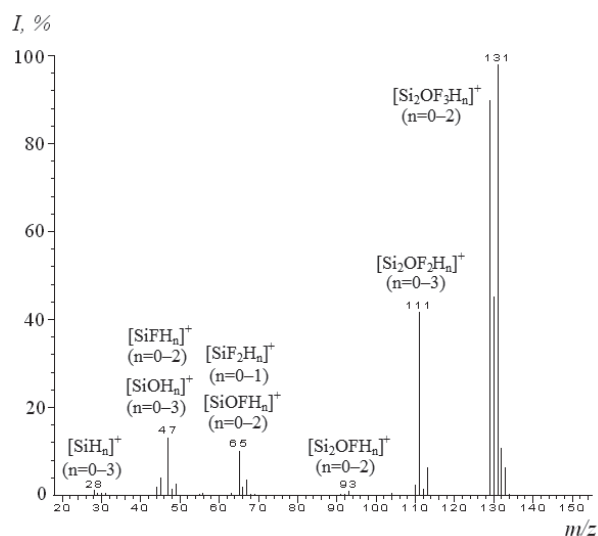
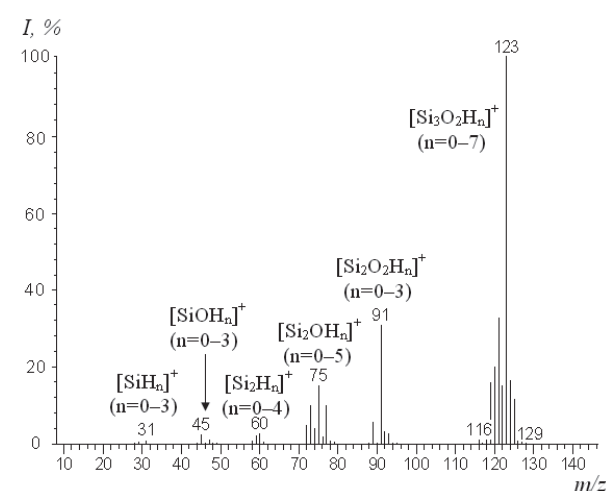
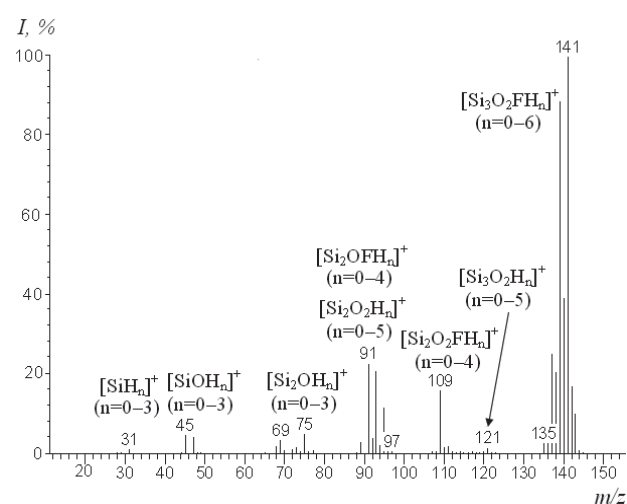
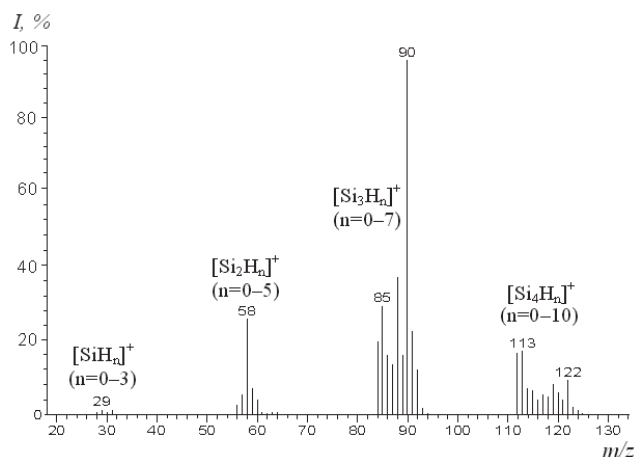
установить, что вещества со временами удерживания 4.32 и 4.35 мин являются дисиланом и дисилоксаном, соответственно. Остальные масс-спектры в литературе не найдены.

В основу идентификации этих соединений было положено определение их молекулярной массы при ХИ и восстановление состава и структуры веществ по осколочным ионам, образованным в результате диссоциативной электроударной ионизации примесей [22].

При ХИ по квазимолекулярным ионам были установлены молекулярные массы исследуемых соединений. Примесь со временем удерживания 2.97 мин имеет молекулярную массу 132, 3.37 мин – 114, 3.98 мин – 96, 13.76 мин – 160, 14.00 мин – 142, 14.35 мин – 124, 18.32 и 18.77 мин – 170, 19.83 и 20.47 мин – 122, 33.77 и 37.04 мин – 152 а.е.м.

На рис. 2-13 представлены масс-спектры ЭУ идентифицированных в силане примесей, данные о которых отсутствуют в библиотечных базах. Соединения идентифицированы как тетра- и пентасиланы, три- и тетраилоксаны, фторсодержащие ди- и трисилоксаны. На рисунках указан состав ионов, соответствующий основным группам пиков в каждом масс-спектре.

Масс-спектры ЭУ тетра- и пентасиланов нормального и разветвленного строения (рис. 8-11) характеризуются набором групп пиков фрагментных ионов, в которых массовые числа первых пиков в группах отличаются друг от друга на 28 а.е.м., что свидетельствует о том, что они образуются в результате потери частиц, содержащих атом кремния. В масс-спектрах присутствуют группы с периодичностью пиков в 1 а.е.м., образующиеся в результате разрыва связи Si-H и наложения пиков ионов  $\text{Si}_m\text{H}_n^+$  ( $m = 1-4$ ,  $n = 0-10$ ). Последние пики в этих группах дают ионы, содержащие тяжелые изотопы кремния  $^{29}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$ . Пики молекулярных ионов малоинтенсивны; причем их относительная интенсивность уменьшается с увеличением числа атомов кремния в молекуле. Максимальную интенсивность имеет пик иона  $[\text{M-SiH}_4]^+$ , следующий по интенсивности – пик  $[\text{M-SiH}_4\text{-SiH}_4]^+$ . Форма пиков позволила идентифицировать примесь со временем удерживания 19.83 мин как *изо*- $\text{Si}_4\text{H}_{10}$ , со временем удерживания 20.47 мин – как *н*- $\text{Si}_4\text{H}_{10}$ , 33.77 мин – как *изо*- $\text{Si}_5\text{H}_{12}$ , а примесь со временем удерживания 37.04 мин как *н*- $\text{Si}_5\text{H}_{12}$ . Вывод сделан на основании того, что на адсорбенте ПМТСП, как показано в работах [15, 16], размывание хроматографической зоны для разветвленных изоструктур (на примере углеводородов) существенно больше, чем для их неразветвленных аналогов. Эта закономерность, по-видимому, сохраняется и в отношении разветвленных изоструктур гомологов силана.


 Рис. 3. Масс-спектр  $\text{Si}_2\text{OF}_2\text{H}_4$ 

 Рис. 6. Масс-спектр  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{F}_2\text{H}_6$ 

 Рис. 4. Масс-спектр  $\text{Si}_2\text{OF}_3\text{H}_3$ 

 Рис. 7. Масс-спектр  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{H}_8$ 

 Рис. 5. Масс-спектр  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{FH}_7$ 

 Рис. 8. Масс-спектр  $i\text{-Si}_4\text{H}_{10}$ 

В масс-спектрах ЭУ силосанов с двумя [18] и тремя (рис. 7) атомами кремния основной ион  $[\text{M}-\text{H}]^+$  образуется при отрыве атома водорода от молекулярного иона (пик с  $m/z$  77 у дисилоксана и  $m/z$  123 у трисилоксана). Соотношение интенсивностей пиков с  $m/z$  123, 124 и 125 в

масс-спектре трисилоксана характерно для соединений с тремя атомами кремния в молекуле. То есть пики с  $m/z$  124 и 125 образованы ионами  $^{29}\text{Si}_3\text{O}_2\text{H}_7^+$  и  $^{30}\text{Si}_3\text{O}_2\text{H}_7^+$ , соответственно. Другие интенсивные пики группы вблизи основного иона с  $m/z$  116-122 образуются в результате наложения пиков ионов, возникающих при отрыве атомов водорода. Ион с  $m/z$  91 ( $\text{Si}_2\text{O}_2\text{H}_3^+$ ) может



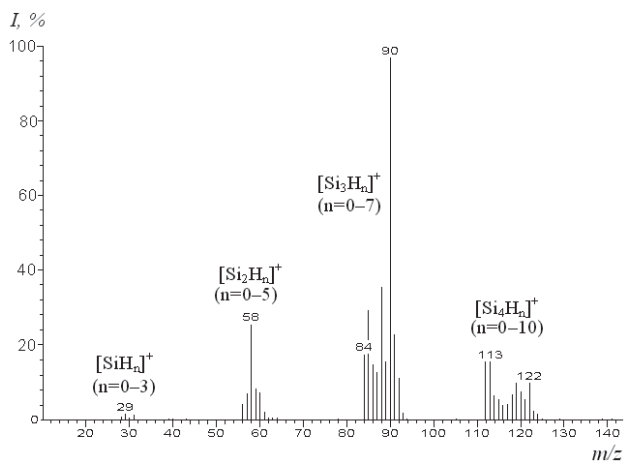


Рис. 9. Масс-спектр n-Si<sub>4</sub>H<sub>104</sub>

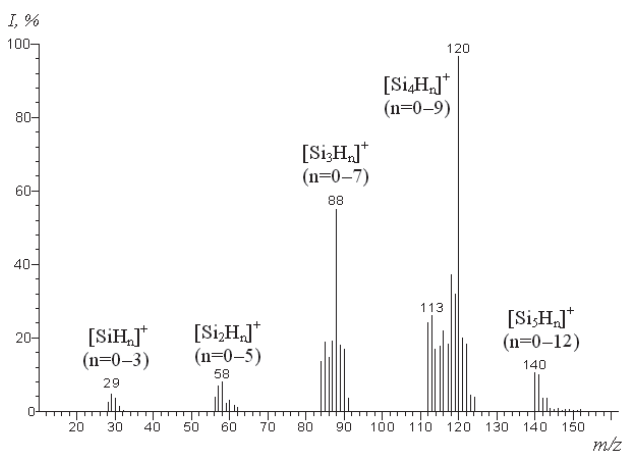


Рис. 10. Масс-спектр i-Si<sub>5</sub>H<sub>12</sub>

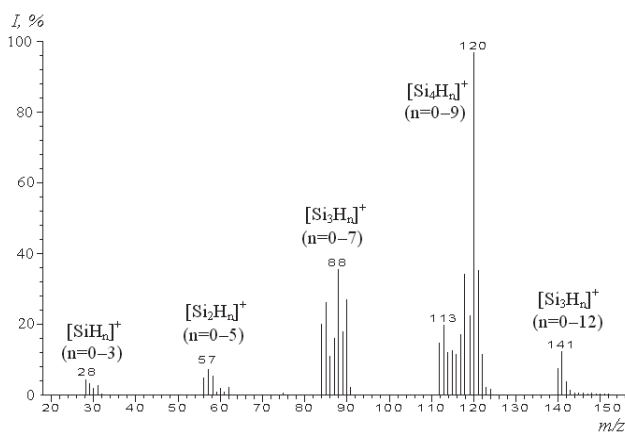


Рис. 11. Масс-спектр n-Si<sub>5</sub>H<sub>12</sub>

образоваться при отщеплении SiH<sub>4</sub> от основного иона с  $m/z$  123. При потере основным ионом фрагмента SiOH<sub>4</sub> возникает группа пиков с  $m/z$  72-79, образованных депротонированными в различной степени ионами дисилоксана.

В отличие от ди- и трисилоксана тетра-силоксаны при ЭУ ионизации образуют масс-спектр с низкоинтенсивным пиком иона [M-H]<sup>+</sup> с  $m/z$  169. Основной ион образуется при дальнейшей фрагментации иона [M-H]<sup>+</sup>, связанной с отрывом от него нейтральной частицы SiH<sub>4</sub> и образованием иона Si<sub>3</sub>O<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> с  $m/z$  137, который

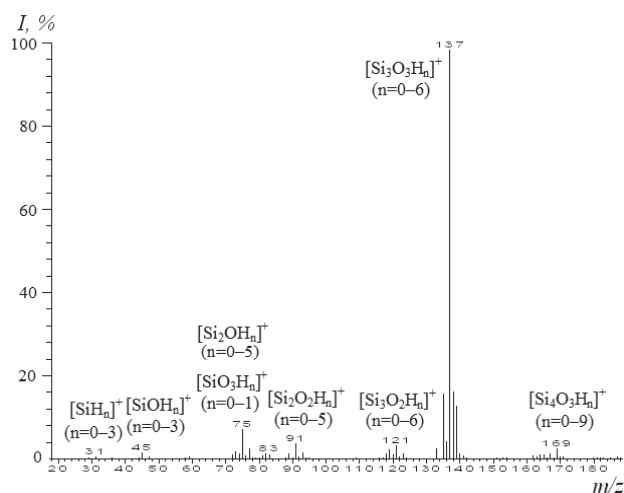


Рис. 12. Масс-спектр i-Si<sub>4</sub>O<sub>3</sub>H<sub>10</sub>

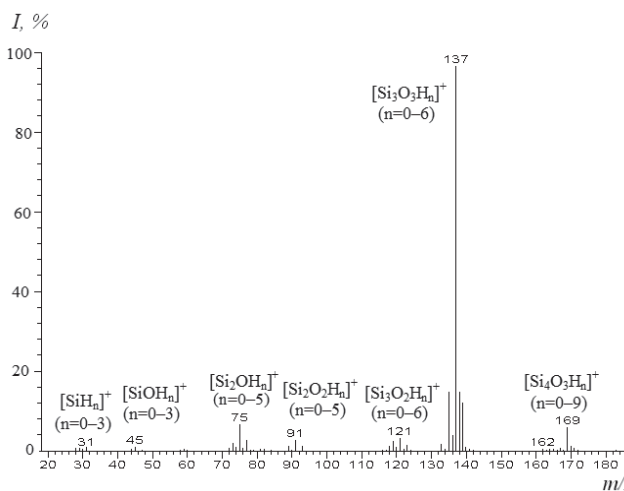


Рис. 13. Масс-спектр n-Si<sub>4</sub>O<sub>3</sub>H<sub>10</sub>

в дальнейшем слабо фрагментируется. В масс-спектре наблюдаются группы пиков около ионов с  $m/z$  123, 91 и 75, как и в масс-спектре трисилоксана. Подобно тетра-силоксанам, одна из примесей со временем удерживания 18.32 мин идентифицирована как *изо*-Si<sub>4</sub>O<sub>3</sub>H<sub>10</sub>, поскольку ее хроматографический пик является более размытым, а другая *н*-Si<sub>4</sub>O<sub>3</sub>H<sub>10</sub>. Следует отметить более высокую интенсивность пика [M-H]<sup>+</sup> с  $m/z$  169 в масс-спектре тетра-силоксана нормального строения по сравнению с разветвленным.

В масс-спектрах ЭУ фторсилоксанов максимальную и близкую интенсивность имеют ионы [M-H]<sup>+</sup> и [M-3H]<sup>+</sup>, что свидетельствует о преимущественном разрыве связей Si-H (см. рис. 2-6). Как и для всех соединений, содержащих атомы водорода, в их масс-спектрах присутствуют группы пиков с периодичностью 1 а.е.м., образованные в результате наложения пиков ионов, возникающих при отрыве водорода. Пики, следующие за последним наиболее интенсивным, представляют собой ионы [M-H]<sup>+</sup>, содержащие тяжелые изотопы кремния <sup>29</sup>Si и <sup>30</sup>Si. В масс-спектрах фторсилоксанов присутствуют ионы [M-F]<sup>+</sup>, причем их интенсивность

возрастает с увеличением числа атомов фтора в молекуле соединения. Однако в группах пиков около этих ионов более высокую интенсивность имеют пики  $[M-F-2H]^+$ . Характерной особенностью масс-спектров фторсодержащих трисилоксанов является присутствие групп пиков ионов, образующихся при потере молекулярным ионом частиц  $SiH_3$  и  $SiOH_3$  или их фторсодержащих аналогов ( $SiFH_2$  или  $SiOFH_2$ ) и последующем отщеплении атомов водорода. Сами эти частицы также ионизируются, теряют атомы водорода и формируют группы пиков с  $m/z$  28-31, 44-47, 47-49 и 63-65.

Идентифицированные в силане примеси приведены в таблице. Всего в силане обнаружено 40 примесных компонентов. Впервые идентифицированы примеси менее летучих веществ: предельные углеводороды  $C_5$ - $C_9$ , ксилолы, моно-, ди- и трифтордисулоксаны, трисилоксан и его фторпроизводные, тетра- и пентасилоксаны.

## Заключение

Применение капиллярной колонки с сорбентом ПТМСП позволило существенно расширить число обнаруженных в силане примесей. Идентифицировано 40 примесных веществ, из них 21 установлено впервые. Методом хромато-масс-спектрометрии впервые получены и охарактеризованы масс-спектры тетра- и пентасилоксанов, фторпроизводных дисилоксана, три- и тетра- и пентасилоксанов и их фторпроизводных.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 11-03-97061*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Becker P. The silicon-28 path to the Avogadro constant – first experiments and outlook // IEEE Transactions on instrumentation and measurement. 1995. V. 45. P. 522–525.
2. Девярых Г.Г., Зорин А.Д. Летучие неорганические гидриды особой чистоты. М.: Наука, 1974. 206 с.
3. Taylor P.A. Purification techniques and analytical methods for gaseous and metallic impurities in high-purity silane // J. of Crystal Growth. 1988. V. 89. P. 28–38.
4. Моносилан в технологии полупроводниковых материалов / Е.П. Белов и [др.] М.: Научно-исследовательский институт технико-экономических исследований, 1989. 61 с.
5. [Электронный ресурс]: <http://www.scottsemi.com/pures/silane.html> / сайт фирмы “Scott Specialty Gases” (дата обращения 20.04.2011).

6. [Электронный ресурс]: <http://www.praxair.com> / сайт фирмы “Praxair” (дата обращения 20.04.2011).
7. [Электронный ресурс]: <http://www.matheson-gas.com> / сайт фирмы “Matheson TriGas” (дата обращения 20.04.2011).
8. Девярых Г.Г., Карпов Ю.А., Осипова Л.И. Выставка-коллекция веществ особой чистоты. М.: Наука, 2003. 236 с.
9. Получение высокочистого моноизотопного силана:  $^{28}SiH_4$ ,  $^{29}SiH_4$ ,  $^{30}SiH_4$  / Г.Г. Девярых и [др.] // Доклады академии наук. 2003. Т. 391, № 5. С. 638–639.
10. 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.
11. Молекулярный анализ изотопно-обогащенного  $^{28}SiF_4$  и получаемого из него  $^{28}SiH_4$  / В.А. Крылов и [др.] // Неорганические материалы. 2008. Т. 44, № 7. С. 871–877.
12. Хромато-масс-спектрометрическое определение примесей в изотопно-обогащенном силане высокой чистоты / В.А. Крылов и [др.] // Масс-спектрометрия. 2008. Т. 6, № 4. С. 225–233.
13. Примеси в моносилане, синтезированном различными методами / П.Г. Сенников и [др.] // Неорганические материалы. 2010. Т. 46, № 4. С. 415–420.
14. Примеси в тетрафториде кремния и получаемом из него силане по данным ИК-фурье-спектроскопии высокого разрешения / Л.А. Чупров и [др.] // Неорганические материалы. 2006. Т. 42, № 8. С. 1017–1024.
15. Берёзкин В.Г., Королёв А.А., Хотимский В.С. Политриметилсиллилпропин как адсорбент в капиллярной газовой хроматографии // Доклады Академии наук. 2000. Т. 370. С. 200–204.
16. Применение капиллярной газовой хроматографии для анализа высокочистого силана на содержание углеводородов / В.А. Крылов и [др.] // Ж. аналит. химии. 2005. Т. 60, № 9. С. 958–962.
17. Агафонов И.Л., Девярых Г.Г. Масс-спектрометрический анализ газов и паров особой чистоты. М.: Наука, 1980. 336 с.
18. de Saint Etienne, Mettes J. C. Gas phase impurities in silane determined by gas chromatography – mass spectrometry // Analyst. 1989. V. 114. P. 1649–1653.
19. Справочник химика / [под ред. Б.П. Никольского]. Л.: Химия, 1964. Т. 2. 1168 с.
20. Термодинамические константы веществ. Таблицы принятых значений / [под ред. В.П. Глушко]. М.: Наука, 1970. Вып. 4, ч. 1. 509 с.
21. Высокоэффективная газовая хроматография / [Под ред. Хайвер К.]. М.: Мир, 1993. 134 с.
22. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2003. 493 с.

## GAS CHROMATOGRAPHY–MASS SPECTROMETRIC IDENTIFICATION OF IMPURITIES IN SILANE OF NATURAL ISOTOPIC COMPOSITION AND ENRICHED WITH $^{28}\text{Si}$ ISOTOPE

V.A. Krylov<sup>1,2</sup>, O. Yu. Chernova<sup>1</sup>, A.Yu. Sozin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>G.G. Devyatykh Institute of Chemistry of High-Purity Substances of the Russian Academy of Sciences

Russia, 603950, Nizhny Novgorod, Tropinina Str., 49

<sup>2</sup>N.I. Lobachevsky Nizhny Novgorod State University, Chemical Department

Russia, 603950, Nizhny Novgorod, Gagarina prosp., 23  
k658995@mail.ru

The gas chromatography–mass spectrometry was used for determination of impurities in silane of natural and isotopically enriched composition. 40 impurity substances were identified with 21 impurities being found for the first time. Mass spectra of tetra- and pentasilanes, fluorine-derivatives of disiloxane, tri- and tetrasiloxanes were obtained and characterized.

**Keywords:** Gas chromatography–mass spectrometry, identification, isotope enriched silane, impurities, mass spectra.