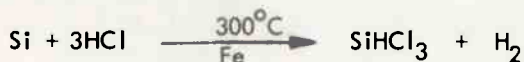


# Zastosowanie metody magnetycznego rezonansu protonowego do określania zawartości $\text{SiHCl}_3$ w technicznym $\text{SiCl}_4$

## WSTĘP

Przedmiotem badań było opracowanie szybkiej metody oznaczania zawartości zanieczyszczeń organicznych w  $\text{SiCl}_4$ , stosowanym do wytwarzania epitaksjalnych warstw krzemowych. Oznaczenia przeprowadzono metodą magnetycznego rezonansu protonowego /MRP/. W badanym czterochlorku krzemu stwierdzono obecność trójchlorosilanu. Przeprowadzono analizę ilościową, określając również granicę wykrywalności, stanowiącą 0,2%  $\text{SiHCl}_3$ . Inne zanieczyszczenia organiczne nie wystąpiły w ilościach przewyższających granicę wykrywalności. Dokonano również oceny statystycznej wyników. Analiza wariancji według testu Snedecora wykazała, że precyzja rejestracji widma MRP i integracji jest większa niż przygotowania próbek do analizy.

Czterochlorek krzemu / $\text{SiCl}_4$ / jest stosowany w przemyśle elektronicznym do wytwarzania epitaksjalnych warstw krzemowych. Materiał ten otrzymuje się jako produkt uboczny w procesie wytwarzania trójchlorosilanu / $\text{SiHCl}_3$ / z żelazokrzemu /ok. 1% Fe/, zgodnie z reakcją:



Produktami tej reakcji są również inne halogenosilany oraz  $\text{SiCl}_4$ , w ilościach zależnych przede wszystkim od temperatury procesu, przy czym zawartość  $\text{SiCl}_4$  dochodzi czasami do 30%. Mieszanina poreakcyjna jest następnie rozfrakcjonowana w procesie destylacji. Otrzymany techniczny czterochlorek krzemu jest w największym stopniu zanieczyszczony trójchlorosilanem, natomiast zanieczyszczenie jedno- i dwuchlorosilanem wydaje się być mało prawdopodobne ze względu na niewielką zawartość tych związków w mieszaninie poreakcyjnej oraz dużą różnicę w temperaturach wrzenia między  $\text{SiCl}_4$  /57,6°C/ a  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  /8,3°C/ i  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  /-10,5°C/.

Przedmiotem badań było opracowanie szybkiej metody oznaczania zanieczyszczeń w  $\text{SiCl}_4$ , w każdym dostarczanym pojemniku. Badania prowadzono techniką MRP, szczególnie wygodną w tym przypadku, ponieważ czysty czterochlorek krzemu nie daje żadnego sygnału rezonansowego. Dzięki temu nie istnieje problem tła pochodzącego od składnika głównego.

Ponieważ  $\text{SiCl}_4$  jest materiałem silnie higroskopijnym, należało zachować szczególną ostrożność w trakcie przygotowywania próbek, aby uniemożliwić hydrolizę czterochlorku krzemu i ewentualnych zanieczyszczeń:



Ze względu na silną tendencję do tworzenia wiązania Si - O - Si, końcowymi produktami tych reakcji są zwykle silikony, osadzające się w postaci osadu na ściankach naczynia.

## 1. APARATURA I PRZYGOTOWANIE PRÓBEK

Badania prowadzono korzystając ze spektrometru MRP BS 487 firmy TESLA o częstotliwości roboczej 80 MHz, zdolności rozdzielczej  $5 \times 10^{-7}$  i stosunku sygnału do szumu 25:1. Obliczenia statystyczne prowadzono wykorzystując własne programy ułożone w języku Fortran IV dla minikomputera JEC-6.

Napełnianie próbek MRP /rurki szklane o wymiarach: długość 170 mm, średnica 4 mm/ czterochlorkiem krzemu prowadzono w osuszonej komorze wypełnionej argonem. W celu wykonania analizy ilościowej jako wzorzec wewnętrzny zastosowano benzen spektralnie czysty, osuszony przez destylację z nad sodu. W spektrometrii MRP do analizy jakościowej stosuje się wzorce przesunięć chemicznych. W przypadku próbek  $\text{SiCl}_4$  wykorzystano czterometylosilan /TMS/.

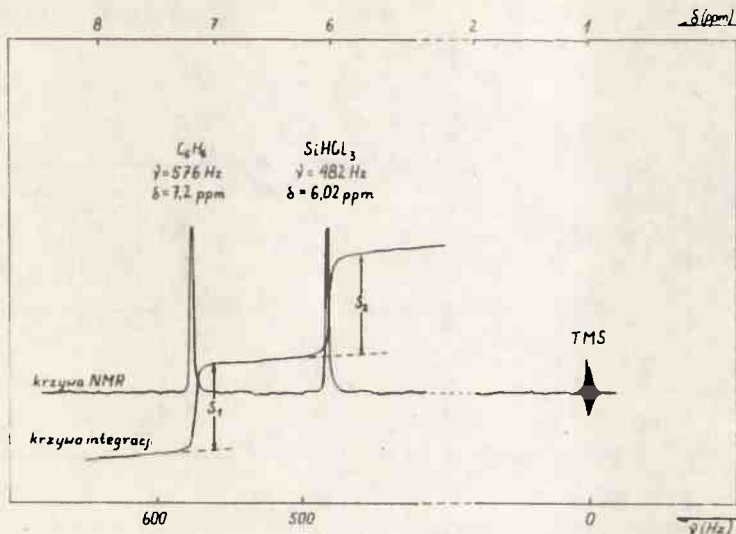
## 2. OMÓWIENIE WYNIKÓW

W otrzymanych widmach zanieczyszczonego  $\text{SiCl}_4$  /rys. 1/ zaobserwowano wyłącznie jeden sygnał, położony w odległości  $\tau = 3,98 \text{ ppm}$  od linii wzorca wewnętrznego. Na podstawie danych z literatury /tabl. 1/ [1], sygnał ten zidentyfikowano jednoznacznie jako pasmo pochodzące od  $\text{SiHCl}_3$ .

1/

$$\tau = 10 - \delta, \text{ gdzie}$$

$$\delta = \frac{\text{różnica częstotliwości rezonansowej danego sygnału i wzorca}}{\text{częstotliwość robocza przyrządu}}$$



Rys. 1. Widmo magnetycznego rezonansu protonowego zanieczyszczeń organicznych w czterochlorku krzemu

Tablica 1

Przesunięcia chemiczne chlorowcoochoodnych silanów  
 $\tau = 10 - \delta$

Związek	$\tau$ /ppm/
SiH <sub>3</sub> Cl	5,41
SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	4,60
SiHCl <sub>3</sub>	3,97

Na podstawie uzyskanych widm nie stwierdzono obecności pozostałych chlorosilanów lub innych zanieczyszczeń organicznych w czterochlorku krzemu /w ilości powyżej granicy wykrywalności/. Widmo każdej z ośmiu pobranych próbek /z tej samej partii SiCl<sub>4</sub>/ poddawano kilkakrotnej integracji. Wysokość stopni obserwowanych na krzywych integracyjnych jest wprost proporcjonalna do liczby atomów /równocennych jąder/ odpowiedzialnych za powstanie sygnału. Oznaczenia ilościowe przeprowadzono na podstawie wzoru [2]:

$$W_i = W_s \frac{N_s \cdot M_i \cdot S_i}{N_i \cdot M_s \cdot S_s}$$

gdzie:  $W_i$  i  $W_s$  - odpowiednio ciężar zanieczyszczenia i wzorca,  
 $N_i$  i  $N_s$  - liczba protonów występujących w tych związkach,  
 $S_i$  i  $S_s$  - pola powierzchni pod pikami w widmie.

Przyjmując, że sygnał o wysokości dwukrotnie przewyższającej szerokość szumu można już traktować jako sygnał analityczny, obliczono, że granico wykrywalności

metody wynosi 0,2%  $\text{SiHCl}_3$ . Uzyskane wyniki analizy ilościowej dla jednej partii  $\text{SiCl}_4$  umieszczono w tabl. 2.

Tablica 2

Wyniki oznaczeń i analiza statystyczna

Nr próbki	Nr pomiaru	Zawar- tość $\text{SiHCl}_3$ %	x śred- nie	Odchylenie standardowe	Względne od- chylenie stan- dardowe %	Średni błąd średniej
1	1	13,9	13,5	0,3	2,2	0,2
	2	13,3				
	3	13,7				
	4	13,2				
2	1	14,3	13,5	0,7	5,2	0,4
	2	13,0				
	3	13,2				
3	1	13,0	14,3	1,5	10,1	0,8
	2	13,5				
	3	14,2				
	4	16,5				
4	1	11,6	12,3	0,5	3,8	0,2
	2	12,5				
	3	12,3				
	4	12,6				
	5	12,9				
5	1	12,6	13,1	0,5	4,0	0,2
	2	12,6				
	3	13,2				
	4	13,2				
	5	13,9				
6	1	14,8	15,2	0,4	2,9	0,2
	2	15,3				
	3	15,1				
	4	14,8				
	5	15,9				
7	1	11,2	11,7	0,7	5,7	0,3
	2	12,2				
	3	12,6				
	4	11,1				
	5	11,5				

Badania obszaru stacjonarnego, jak wykazano w części teoretycznej, wymaga planowania co najmniej trójpoziomowego.

Zastosowano plan doświadczeń wg Boxa-Behnkena o macierzy planowania przedstawionej w tabl. 2. Na podstawie wyników etapów pierwszego i drugiego, w etapie trzecim przyjęto następujące zakresy zmian:  $5 < x_1 < 9\%$ ,  $60 < x_2 < 80$  s,  $1.0 < x_3 < 1,2$  l/min.

Najwyższą wartość  $y$  dla linii Ca 317,9 nm otrzymano przy następujących wartościach parametrów:  $x_1 = 7\%$ ,  $x_2 = 80$  s,  $x_3 = 1,1$  l/min. Po obliczeniu współczynników regresji model matematyczny wyrażający zależność  $y$  od  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  dla linii Ca 317,9 nm ma postać:

$$y = 1,47 + 0,011 \tilde{x}_1 + 0,031 \tilde{x}_2 - 0,0075 \tilde{x}_3 + 0,0755 \tilde{x}_1^2 + 0,030 \tilde{x}_2^2 + 0,0163 \tilde{x}_3^2 + 0,020 \tilde{x}_1 \tilde{x}_2 - 0,00175 \tilde{x}_1 \tilde{x}_3 - 0,0025 \tilde{x}_2 \tilde{x}_3$$

Wariancja eksperymentu dla  $\bar{y} = 1,47$  i  $q-1 = 2$  stopni swobody wynosi 0,00165; wariancja zgodności modelu jest równa 0,0057. Wartość testu F wynosi 3,45, natomiast  $F_{0,05,2,2} = 19$ . Wartości liczbowe F wskazują, że przyjęty model dobrze opisuje badaną funkcję. W tabelicy 8 przedstawiono wartości  $y$  uzyskane w wyniku doświadczenia i obliczone z równania regresji.

Tablica 8

Wartości  $y$  uzyskane w wyniku doświadczenia i obliczone z równania regresji  $\langle y \rangle$

Nr doświadczenia n	$y_i$	$\hat{y}_i$	$y_i - \hat{y}_i$	$(y_i - \hat{y}_i)^2$
1	1,56	1,55	0,01	0,0001
2	1,57	1,53	0,04	0,0016
3	1,57	1,57	0	0
4	1,66	1,63	0,03	0,0009
5	1,57	1,54	0,03	0,0009
6	1,60	1,59	0,01	0,0001
7	1,56	1,56	0	0
8	1,52	1,54	0,02	0,0004
9	1,43	1,49	0,06	0,0036
10	1,45	1,48	0,03	0,0009
11	1,51	1,56	0,05	0,0025
12	1,52	1,54	0,02	0,0004
$\Sigma$	-	-	-	0,0114

#### 4. OMÓWIENIE WYNIKÓW

Zastosowanie matematycznej teorii planowania doświadczeń ekstremalnych umożliwiło otrzymanie modelu matematycznego zależności natężenia linii widmowych od składu atmosfery gazowej otaczającej łuk, czasu ekspozycji i szybkości przepływu gazu.

$$\text{gdzie: } \bar{x}_i = \frac{1}{n_i} \sum_{j=1}^{n_i} x_{ij}, \text{ dla } i = 1, 2, \dots, k,$$

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n_i} x_{ij},$$

$$n = \sum_{i=1}^k n_i,$$

$n$  - liczba wszystkich oznaczeń,  
 $k$  - liczba próbek /grup/.

Porównanie obliczonej wartości  $F$  z wartością krytyczną  $F_{\alpha}$  odczytaną w tabelicy rozkładu  $F$ -Snedecora dla przyjętego poziomu istotności  $\alpha = 0,05$  i dla odpowiedniej liczby  $k - 1$  i  $n - k$  stopni swobody, pozwoliło na stwierdzenie, że należy odrzucić przyjętą hipotezę o równoważności oznaczeń uzyskanych we wszystkich seriach pomiarów. Świadczy to, że precyzja rejestracji widma MRP i integracji jest większa niż precyzja przygotowania próbek do analizy. Czynnikiem wpływającym niewątpliwie w sposób decydujący na wynik testu był, trudny do wyeliminowania, błąd ważenia, popełniany w trakcie wprowadzania do próbek MRP niewielkich ilości /ok. 0,010 g/ wzorca wewnętrznego /benzenu/.

## WNIOSKI

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań można stwierdzić, że metoda MRP doskonale nadaje się do szybkiego oznaczania  $\text{SiHCl}_3$  w czterochlorku krzemu, z granicą wykrywalności 0,2% /czas wykonania pełnej analizy ilościowej wynosi ok. dwóch godzin/. Należy podkreślić dobrą powtarzalność wyników ilościowych oraz niewielki błąd systematyczny, co sprawia, że rezultaty są wiarogodne. W związku z tym można przeprowadzać analizy w celu oznaczania zawartości zanieczyszczeń organicznych zarówno przed, jak i po destylacji tego materiału, a także przed użyciem go w produkcji.

## LITERATURA

1. E.A.V. Ebsworth: Organosilicon Chemistry. London, Butterworths 1966, s 189-201
2. F. Kessler: Quantitative Analysis by NMR Spectroscopy. London, Academic Press 1973