

**КРЕМНИЙ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЙ И ИСХОДНЫЕ  
ПРОДУКТЫ ДЛЯ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ****Метод определения дихлорсилана, трихлорсилана  
и тетрахлорида кремния**

Semiconductor silicon and raw materials  
for its production. Method of dichlorosilane, trichlorosilane  
and silicon tetrachloride determination

**ГОСТ  
26239.8—84**

ОКСТУ 1709

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 13 июля  
1984 г. № 2491 срок действия установлен

с 01.01.86

до 01.01.91

**Несоблюдение стандарта преследуется по закону**

Настоящий стандарт устанавливает хроматографический метод определения дихлорсилана от 0,02 до 10 %, трихлорсилана от 0,02 до 100 % и тетрахлорида кремния от 0,02 до 100 %, в четыреххлористом кремнии ректификационно очищенном и в смесях четыреххлористого кремния с трихлорсиланом.

Метод основан на хроматографическом разделении компонентов в изотермическом режиме с последующим детектированием по теплопроводности и расчетом массовых долей определяемых компонентов по площадям хроматографических пиков с учетом коэффициентов относительной чувствительности детектора к определяемым компонентам.

**1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ**

1.1. Общие требования к методу анализа — по ГОСТ 26239.0—84.

**2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ**

Хроматограф ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности, регистрирующим устройством, блоком осушки газа-носителя, шприцевой системой ввода образцов.

Хроматографические колонки стеклянные или металлические длиной 4 м, диаметром 2—4 мм.

Электронный интегратор И-02.

Ловушка стеклянная (черт. 1) с гидроокисью калия, ч.д.а., таблетированной.

Форвакуумный насос ВН 461М.

Сушильный шкаф вакуумный на температуру до 200 °С.

Стаканы стеклянные вместимостью 200 см<sup>3</sup>.

Чашки фарфоровые диаметром 50 мм.

Воронка стеклянная с отроостком диаметром 2—4 мм.

Весы аналитические.

Секундомер по ГОСТ 5072—79.

Шприцы хроматографические со шкалой 0—10 мкл.

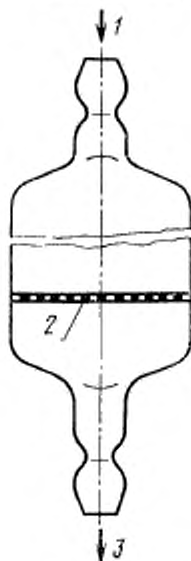
Бюксы стеклянные по ГОСТ 25336—82 на 5—10 см<sup>3</sup>.

Стеклоткань.

Трубка фторопластовая диаметром 5 мм.

Пробоотборник стеклянный вместимостью 50—100 см<sup>3</sup> с фторопластовым краном (черт. 2).

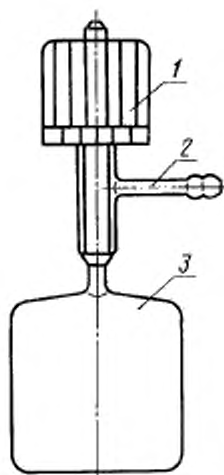
Стеклянная ловушка



1—вход газа-носителя;  
2—решетка;  
3—выход газа-носителя

Черт. 1

Пробоотборник



1—фторопластовый кран;  
2—наружная полость крана;  
3—стеклянная емкость

Черт. 2

Пипетки стеклянные вместимостью 10—20 см<sup>3</sup>.

Носители твердые силианизированные: хроматон N—AW, сферо-хром-2, цветохром 1 КДМДХС, фракции зернием 0,250—0,315 мм.

Неподвижная фаза — полиметилсилоксановый каучук SE-30.

Трихлорсилан очищенный с массовой долей примесей не более 0,01 %.

Тетрахлорид кремния очищенный с массовой долей примесей не более 0,01 %.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—72.

Ацетон по ГОСТ 2603—79.

Эфир диэтиловый х.ч.

Газ-носитель — гелий газообразный в. ч.

Азот жидкий по ГОСТ 9293—74.

Хлороформ медицинский по ГОСТ 20015—74.

Ангидрон.

Фосфор пятиокись.

Цеолит Na5X.

### 3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. Приготовление сорбента и заполнение хроматографических колонок

Твердый носитель — хроматон N—AW, сферо-хром-2 или цветохром 1 КДМДХС — просушивают в сушильном шкафу при 120—130 °С в течение 5—6 ч. Высушенный носитель (~100 г) взвешивают в фарфоровой чашке с погрешностью не более 0,01 г.

Неподвижную фазу в количестве 10 % от массы твердого носителя взвешивают в стакане с погрешностью не более 0,01 г и растворяют в хлороформе (10 см<sup>3</sup> на 1 г неподвижной фазы).

Заливают твердый носитель в фарфоровой чашке раствором неподвижной фазы в хлороформе и тщательно перемешивают. Затем растворитель испаряют при непрерывном перемешивании, нагревая при 50 °С на закрытой электроплитке в вытяжном шкафу.

Хроматографические колонки перед заполнением прочищают ватным тампоном на проволоке и промывают последовательно ацетоном, этиловым спиртом и диэтиловым эфиром. По окончании промывки колонку сушат при 100—120 °С при продувке газом-носителем в течение 30 мин.

Один конец чистой высушенной колонки закрывают тампоном из стеклоткани и соединяют вакуумным шлангом ПХВ с линией форвакуумной откачки. Через другой конец производят заполнение колонки сорбентом с помощью воронки при непрерывной откачке и легкой вибрации колонки. Следует заполнять колонку до уровня на 3—5 мм ниже торца. По окончании заполнения второй конец колонки также закрывают тампоном из стеклоткани. Качество запол-

нения стеклянных колонок проверяют визуально. При наличии пустот их устраняют легким встряхиванием колонки. Металлические колонки заполняют дозированным по объему количеством сорбента.

Заполненную колонку устанавливают в термостат хроматографа и кондиционируют — продувают сухим газом-носителем в течение 5—6 ч при 250 °С. Нагрев до 250 °С проводят со скоростью 10—15 °С/мин.

Для сушки газа-носителя на линии подачи газа устанавливают две колонки: первая по ходу газа-носителя заполняется ангидридом, вторая — пятиокисью фосфора в смеси с цеолитом Na5X (10 % пятиокиси фосфора от массы цеолита). Кондиционированную колонку подсоединяют к детектору.

### 3.2. Приготовление градуировочной смеси

Приготовление градуировочной смеси проводится смешиванием компонентов в пробоотборнике.

Градуировочная смесь содержит трихлорсилан и тетрахлорид кремния, массовая доля трихлорсилана в смеси составляет 20 %, тетрахлорида кремния — 80 %.

Взвешивают пробоотборник на аналитических весах. Заливают в пробоотборник 20 см<sup>3</sup> чистого тетрахлорида кремния. Откачивают форвакуумным насосом наружную полость крана для удаления избытка тетрахлорида кремния. Взвешивают пробоотборник с тетрахлоридом кремния на аналитических весах и по разности масс определяют количество введенного в пробоотборник тетрахлорида кремния ( $m_1$ ) в граммах. Вводят в пробоотборник 5 см<sup>3</sup> трихлорсилана и также весовым методом определяют его количество ( $m_2$ ) в граммах. Массовые доли компонентов ( $Q_i$ ) в процентах вычисляют по формуле

$$Q_i = \frac{m_i}{m_1 + m_2} \cdot 100,$$

где  $m_i$  — масса  $i$ -го компонента в смеси, г.

Градуировочную смесь хранят в пробоотборнике, не допуская длительного контакта смеси с атмосферой.

### 3.3. Определение коэффициентов относительной чувствительности

Определение коэффициентов относительной чувствительности производится по хроматограмме градуировочной смеси.

Включают хроматограф и выводят хроматограф на рабочий режим в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

Рабочий режим хроматографа:

| Параметр                         | Номинальное значение |
|----------------------------------|----------------------|
| Ток детектора                    | 90—100 мА            |
| Температура термостата детектора | 120—130 °С           |
| Температура колонки              | 60 °С                |

|                                         |                            |
|-----------------------------------------|----------------------------|
| Температура испарителя                  | 120 °C                     |
| Объемная скорость газа-носителя (гелия) | 20—40 см <sup>3</sup> /мин |
| Скорость ленты потенциометра            | 600 мм/ч.                  |

Время выхода прибора на режим — 2 ч. После выхода на режим перед началом работы проводят тренировку колонки посредством 7—10-кратного введения дозы градуировочной смеси объемом  $2 \cdot 10^{-3}$  см<sup>3</sup>.

Введение доз осуществляется с помощью шприца.

В колонку готового к работе прибора с помощью шприца вводят 1 мкл градуировочной смеси и регистрируют хроматограмму.

Идентификацию пиков хроматограммы проводят по порядку выхода компонентов. В принятых условиях анализа первым из колонки элюируется трихлорсилан, затем — тетрахлорид кремния.

Площади хроматографических пиков ( $S_i$ ) трихлорсилана и тетрахлорида кремния в вольтах на секунду определяют с помощью электронного интегратора.

Коэффициент относительной чувствительности для трихлорсилана ( $K_{SiHCl_3}$ ) по тетрахлориду кремния вычисляют по формуле

$$K_{SiHCl_3} = \frac{Q_{SiHCl_3} \cdot S_{SiCl_4}}{S_{SiHCl_3} \cdot Q_{SiCl_4}},$$

где  $Q_{SiHCl_3}$ ,  $Q_{SiCl_4}$  — массовые доли трихлорсилана и тетрахлорида кремния в градуировочной смеси, %

$S_{SiHCl_3}$ ,  $S_{SiCl_4}$  — площади хроматографических пиков трихлорсилана и тетрахлорида кремния на хроматограмме градуировочной смеси, В/с.

Процедуру снятия хроматограммы градуировочной смеси, определения площадей хроматографических пиков и расчета  $K_{SiHCl_3}$  повторяют трижды. Затем вычисляют среднее арифметическое результатов трех определений  $\bar{K}_{SiHCl_3}$ .

Допустимое расхождение крайних значений  $K_{SiHCl_3}$  составляет 3 %. В случае больших расхождений определение коэффициента относительной чувствительности следует провести заново.

Коэффициент относительной чувствительности для дихлорсилана по тетрахлориду кремния  $K_{SiH_2Cl_2}$  вычисляют по формуле

$$K_{SiH_2Cl_2} = 1 - 2(1 - \bar{K}_{SiHCl_3}).$$

#### 3.4. Подготовка анализируемой пробы

Пробоотборник откачивают до остаточного давления  $10^{-1}$  тор (13 Па). К откаченному пробоотборнику присоединяют фторопластовую трубочку диаметром 5 мм. Свободный конец трубочки погружают в емкость с пробой и открывают кран пробоотборника. Проба засасывается в пробоотборник. Закрывают кран и откачивают наружную полость крана пробоотборника форвакуумным насосом для удаления избытка пробы. Отобранную пробу переливают в бюкс.

## 4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

Рабочий режим хроматографа при проведении анализа должен быть идентичен режиму, установленному при регистрации хроматограмм градуировочной смеси для расчета коэффициентов относительной чувствительности. Параметры режима приведены в п. 3.3.

Перед началом анализа проводят тренировку колонки хроматографа посредством 7—10-кратного введения доз пробы объемом 5 мкл. Дозирование производится с помощью шприца.

Дозирование пробы при анализах производится с помощью шприца. Объем вводимой шприцем дозы должен составлять 5—10 мкл.

Регистрацию пиков хроматограммы проводят в положении аттенюатора, обеспечивающем нахождение максимума пика в оптимальном интервале шкалы потенциометра. Площади хроматографических пиков ( $S_i$ ) всех компонентов пробы определяют с помощью электронного интегратора.

Запись хроматограммы и определение значений  $S_i$  всех компонентов повторяют трижды.

## 5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. Идентификация компонентов пробы проводится по порядку выхода и по относительным удерживаемым объемам, указанным в табл. 1.

| Таблица 1           |                                  |
|---------------------|----------------------------------|
| Компонент           | Относительный удерживаемый объем |
| Дихлорсилан         | 0,71                             |
| Трихлорсилан        | 1,0                              |
| Тетрахлорид кремния | 2,31                             |

5.2. Массовые доли компонентов в пробе ( $X_i$ ) в процентах вычисляют по формуле

$$X_i = \frac{K_i \cdot S_i}{\sum_{i=1}^n K_i \cdot S_i} \cdot 100,$$

где  $K_i$  — коэффициент относительной чувствительности для  $i$ -го компонента по тетрахлориду кремния;

$S_i$  — площадь хроматографического пика  $i$ -го компонента, В/с;

$n$  — число компонентов в пробе.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов трех параллельных определений.

5.3. Разность между наибольшим и наименьшим из результатов трех параллельных определений с доверительной вероятностью  $P=0,95$  не должна превышать значений абсолютных допускаемых расхождений трех результатов параллельных определений, указанных в табл. 2.

Таблица 2

| Компонент           | Массовая доля компонента, % | Абсолютное допускаемое расхождение, % |
|---------------------|-----------------------------|---------------------------------------|
| Дихлорсилан         | 0,02                        | 0,02                                  |
|                     | 0,1                         | 0,03                                  |
|                     | 0,5                         | 0,09                                  |
|                     | 1,0                         | 0,13                                  |
|                     | 5,0                         | 0,3                                   |
|                     | 10,0                        | 0,8                                   |
| Трихлорсилан        | 0,02                        | 0,01                                  |
|                     | 0,1                         | 0,02                                  |
|                     | 1,0                         | 0,12                                  |
|                     | 5,0                         | 0,2                                   |
|                     | 10                          | 0,3                                   |
|                     | 50                          | 1,8                                   |
|                     | 100                         | 2,6                                   |
| Тетрахлорид кремния | 0,02                        | 0,01                                  |
|                     | 0,1                         | 0,01                                  |
|                     | 0,5                         | 0,05                                  |
|                     | 5,0                         | 0,2                                   |
|                     | 10                          | 0,5                                   |
|                     | 30                          | 0,8                                   |
|                     | 50                          | 1,2                                   |
|                     | 100                         | 1,9                                   |

5.4. Правильность результатов анализа контролируют по синтетическим смесям. Для этого по п. 3.2 готовят две смеси состава, близкого к приведенным в табл. 3.

Таблица 3

| Номер смеси | Массовая доля компонента в смеси, % |                     |
|-------------|-------------------------------------|---------------------|
|             | трихлорсилан                        | тетрахлорид кремния |
| 1           | 20                                  | 80                  |
| 2           | 5,0                                 | 95,0                |

Определяют коэффициент относительной чувствительности для трихлорсилана по тетрахлориду кремния по п. 3.3 с использованием смеси 1. Затем по разд. 4 проводят анализ смеси 2 и по разд. 5 вычисляют содержание в ней трихлорсилана и тетрахлорида кремния, используя при расчете коэффициент относительной чувствительности, полученный на смеси 1.

Анализ считается правильным, если абсолютная величина разности между результатами определения и массовой долей компонентов в смеси 2 с доверительной вероятностью  $P=0,95$  не превышает 0,1 % для трихлорсилана и 0,7 % для тетрахлорида кремния.

---

**Изменение № 1 ГОСТ 26239.8—84 Кремний полупроводниковый и исходные продукты для его получения. Метод определения дихлорсилана, трихлорсилана и тетрахлорида кремния**

**Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 26.06.90 № 1848**

**Дата введения 01.01.91**

ИСО 239.8-84

**Раздел 2. Заменить ссылку: ГОСТ 18300—72 на ГОСТ 18300—87.**

**Пункт 3.2. Второй абзац. Заменить значения: 20 % на «около 20 %», 80 % на «около 80 %».**

**(ИУС № 10 1990 г.)**