

气相色谱法快速分析电子特气 NF_3 中杂质

GC-186

摘要： 本文使用岛津 GC-2014 气相色谱仪，双通道，两阀四柱，双 TCD 系统，结合用户实际情况建立了 NF_3 生产中控样品的连续、在线分析方法，可在 12 min 以内完成对 H_2 、 N_2 、 CF_4 、 CO_2 、 N_2O 等杂质的快速分析，双通道相互独立连接不同采样点，恒温分析可实现全天候连续分析。并充分发挥岛津 TCD 在低温条件下性能稳定的优势，降低了 NF_3 热分解提高分析准确性。

关键词： 气相色谱仪 三氟化氮 中控分析 热导池检测器

随着国内微电子行业的飞速发展，电子特气市场的规模不断扩大，尤其含氟电子特气市场增加。三氟化氮 (NF_3) 正是含氟电子特气中重要的一员，在常温下是一种无色、无臭、性质稳定的气体，高温下较为活泼，一种优良的等离子体刻蚀剂和清洗剂，广泛的应用于半导体、平板显示器、光伏等领域。对硅半导体材料具有优良的刻蚀速度和选择性，尤其对厚度小于 1.5 微米的集成电路材料的刻蚀表现优异。作为清洗剂也具有非常高的清洗效率。除此以外， NF_3 还可作为高能激光的氟源和电化学的氟化剂，是市场容量最大的电子特气产品之一。

早在 2007 年国家就推出了《GB/T 21287 电子工业用气体 三氟化氮》对纯度介于 99.5-99.996% 的 NF_3

中主要杂质分析方法进行了详细介绍，通过气路切割系统 PDHID 检测器、TCD 检测器、转化炉加 FID 检测器等实现痕量杂质的测定，但没有对中控样品的分析做出界定。为覆盖工艺生产过程样品的监控，适应在线、快速、高通量的分析需求，岛津结合用户实际，采用简易十通阀直接进样并反吹重组分，实现主要 H_2 、Air、 CF_4 、 CO_2 、 N_2O 等杂质分析，总分析时间 12 min 以内，恒温分析可实现在线自动进样。方案采用双通道设计，可同时连接两个不同采样点，双通道独立进样，实现连续高通量分析。并发挥岛津 TCD 低温下稳定性优势，低于 100°C 实现高灵敏度分析，降低了 NF_3 热分解提高分析准确性。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 GC-2014 气相色谱仪

1.2 分析条件

色谱柱：Porapak Q 5 m 80/100 mesh

Porapak Q 3 m 80/100 mesh

柱箱温度： 60°C 12 min

载气：高纯氮气 定量环：1 mL

TCD1 温度： 90°C

桥电流：200 mA 极性 (+)

TCD2 温度： 90°C

桥电流：200 mA 极性 (+)

APC-1 395 kPa、APC-2 240 kPa

APC-3 240 kPa、APC-4 398 kPa

APC-5 400 kPa、APC-6 245 kPa

1.3 标气组分表

表 1 标气组分浓度 ($\mu\text{mol/mol}$, He 本底)

序号	组分	浓度	序号	组分	浓度
1	H_2	1938.08	4	NF_3	101.70
2	N_2	32.55	5	CO_2	29.03
3	CF_4	40.07	6	N_2O	28.89

■ 结果与讨论

2.1 标准气体色谱图

表 1 中标气分析典型谱图，详见图 1。

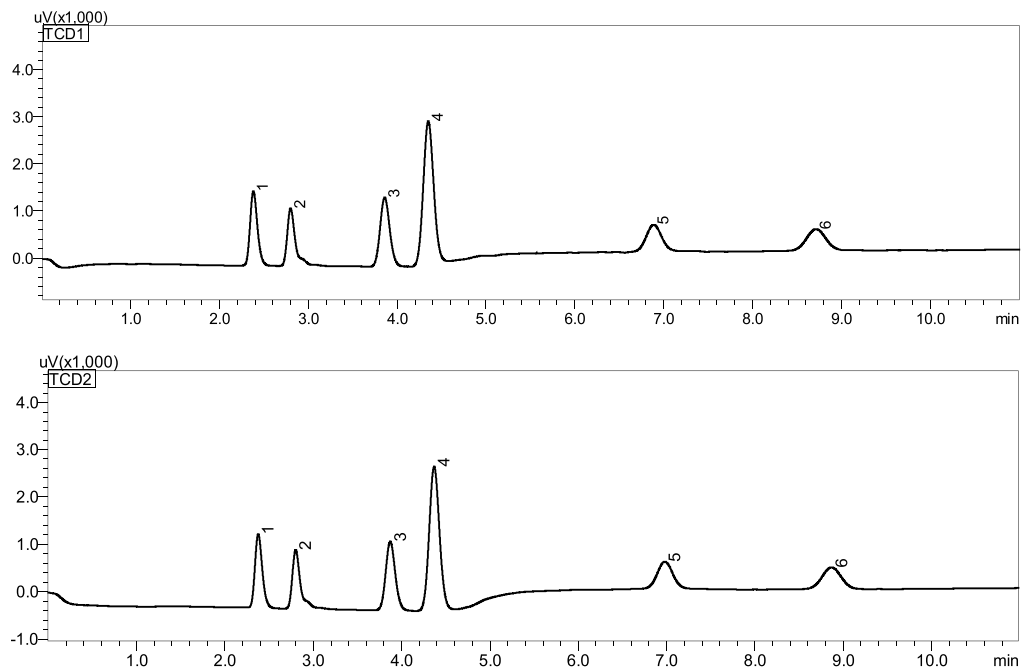


图 1 典型色谱图

表 2 组分名称、CAS 号以及保留时间

No.	组分名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)
1	氢气	Hydrogen	1333-74-0	2.394
2	氮气	Nitrogen	7727-37-9	2.813
3	四氟化碳	Carbon tetrafluoride	75-73-0	3.875
4	三氟化氮	Nitrogen trifluoride	7783-54-2	4.367
5	二氧化碳	Carbon dioxide	124-38-9	6.938
6	氧化亚氮	Nitrous oxide	10024-97-2	8.750

2.2 重复性实验

标准样品连续进样 6 次，考察重复性及检出限，结果如表 3、表 4。

表 3 TCD1 气体组分的峰面积重复性 RSD% (n=6) 及检出限

序号	化合物	面积 1	面积 2	面积 3	面积 4	面积 5	面积 6	RSD (%)	检出限 (μmol/mol)
1	H ₂	9064	9088	9123	9067	9210	9110	0.66	17.27
2	N ₂	7562	7532	7562	7486	7662	7561	0.86	0.32
3	NF ₃	24794	24855	24861	24655	25055	24844	0.58	0.40
4	CF ₄	10915	11074	11078	11104	10964	11027	0.75	0.48
5	CO ₂	6472	6423	6610	6577	6340	6485	1.72	0.77
6	N ₂ O	6231	6117	6264	6322	6336	6254	1.40	0.97

表 4 TCD2 气体组分的峰面积重复性 RSD% (n=6) 及检出限

序号	化合物	面积 1	面积 2	面积 3	面积 4	面积 5	面积 6	RSD (%)	检出限 ($\mu\text{mol/mol}$)
1	H ₂	9029	9064	9006	8988	9033	9024	0.32	13.36
2	N ₂	7727	7591	7706	7622	7875	7704	1.44	0.28
3	NF ₃	24506	24398	24420	24576	24240	24428	0.52	0.30
4	CF ₄	10828	10998	10986	10881	10935	10925	0.66	0.36
5	CO ₂	6615	6550	6623	6616	6570	6595	0.50	0.59
6	N ₂ O	6426	6321	6420	6247	6375	6358	1.18	0.75

■ 结论

本文建立了使用岛津 GC-2014 建立了 NF₃ 生产中控杂质的快速检测方法，可在 12 min 以内完成对 H₂、N₂、CF₄、CO₂、N₂O 等杂质的快速分析，数据重现性良好，并表现出优良的检出限，对于低含量杂质实现准确定量。此外，双通道相互独立连接不同采样点，恒温分析并可实现在线自动检测，实现全天候连续分析。充分发挥岛津 TCD 低温下性能稳定的优势，降低了 NF₃ 热分解提高分析准确性。

岛津应用云

