

气相色谱法测定高纯四氟化碳中三氟化氮杂质的方法

许军州，夏致远，孙猛，金向华

(苏州金宏气体股份有限公司)

摘要：阐述了采用气相色谱法加中心切割、反吹的方法测定高纯四氟化碳中的微量三氟化氮杂质，此方法可靠，操作简单。通过多次实验过程中的分析条件进行优化，从而达到有效的色谱分离度。并对目前四氟化碳的生产制备及分析方法做了简单的描述。

关键词：四氟化碳；三氟化氮；气相色谱仪；PDD 检测器

0 引言

四氟化碳这种含氟有机化合物作为蚀刻二氧化硅和氧化硅这样的介质材料已成熟运用多年，也是目前微电子工业中用量最大的等离子蚀刻气体。其混合气体即四氟化碳和氧气的混合、与氢的混合均在硅系列、薄膜蚀刻领域广泛应用。同时可在低温下可作为低温流体用，也在制冷、气体绝缘、氟化剂、表面处理剂和激光气体泄露检验剂有一定的应用空间。

四氟化碳的广泛应用，其产品质量要求也相应的较为明确、规范。目前行业内较为成熟的分析方法主要检测四氟化碳中的氧 (O_2)、氮 (N_2)、一氧化碳 (CO)、二氧化碳 (CO_2)、六氟化硫 (SF_6)、水分 (H_2O)、氟化物 (以 HF 计) 和氟碳化合物杂质。氟碳化合物一般含有六氟乙烷 (C_2F_6)、八氟丙烷 (C_3F_8) 和氟甲烷 (CH_3F)。正常情况通过配合配备有 PDD 检测器的气相色谱加上中心切割都能够完成全部杂质的定性和定量，作为不活泼气体四氟化碳的水分分析也较为简单常规。目前伴随着四氟化碳出口量的增加，客户对杂质的要求也越来越全面，越来越严格。三氟化氮 (NF_3) 这种隐形杂质作为最新的指标规格也出现在书面要求中。

追溯四氟化碳合成工艺所知，碳氟合成工艺是目前应用较为成熟广泛的方法，在电解氟

化氢及合成反应中，水分及空气的影响会涉及到副产物三氟化氮的生成，在提纯工艺中，一般为吸附精馏法提高四氟化碳的纯度，而两者沸点相差只有 1℃，所以在提纯工艺上也是较难以去除。国内客户在对使用四氟化碳气体中很少有对三氟化氮的杂质含量提出要求，作为行业内四氟化碳生产中含有微量三氟化氮也是习以为常，本文探讨一种简易的气相色谱法对四氟化碳中的三氟化氮含量进行定性定量分析。

1 试验内容

1.1 试验方法说明

测定高纯四氟化碳中三氟化氮杂质的方法有多种。一种方法是采用傅立叶变换红外光谱法，通过红外扫描记录 NF_3 的特征吸收峰的波数，经绘制标准曲线求得浓度与吸光度的关系来进行浓度标定。而这种方法的红外光谱仪价格较为昂贵，且对实验环境等方面要求严格，对于一般中小型企业来说代价较高，实验结果也达不到预期目的。采用气相色谱法对四氟化碳进行常规分离过程中，主组分四氟化碳出峰较三氟化氮靠前，且较为接近。中心切割处理不当，其主峰会对其进行完全覆盖，分离难度相当大。

然而气相色谱法操作简单快捷，特别配备有 PDD 检测器，灵敏度高，较为灵活。在气相色谱分析样品的过程中，所选用的色谱柱、检测器、柱温等条件可直接影响样品分析的分离度及灵敏度。本次实验采用带有 PDD 检测器的气相色谱仪，由与杭州克柔姆联合开发提供的 GC-126 仪器，采用单十通阀双预柱进样预处理、四阀四柱反吹的气路流程进行实验分析。且对实验条件进行多次优化处理最终达到分离效果。

1.2 试验条件

仪器：GC-126 脉冲放电氮离子化检测器

色谱柱：柱 1：HayesepQ1 预分离填充柱，1/8'' *2m

柱 2：HayesepR2 多孔极性聚合物填充柱，1/8'' *2m

柱 3 : HayesepR3 多孔极性聚合物填充柱, 1/8'' *4m

柱 4 : 5A 分子筛不锈钢填充柱, 1/8'' *2.5m

柱 5 : HayesepQ 高分子小球填充柱, 1/8'' *6m

柱 6 : HayesepQ 高分子小球填充柱, 1/8'' *3m

色谱柱温 : 40~60℃ (恒温)

预分离柱温 : 40~55℃

检测器温度 : 120℃

载气 : He (99.9999%以上), 30mL/min

驱动气 : 使用氮气或者空气 , 输出压力控制在 0.3MPa 左右

定量管 : 0.5mL

进样方式 : 十通阀自动进样

图 1 为其分析气路流程图。仪器待机状态下各阀门处于目前状态。即为 OFF 位置 , 阀

事件表格在 1 阶、2 阶切换的过程中依次进行相反动作操作。

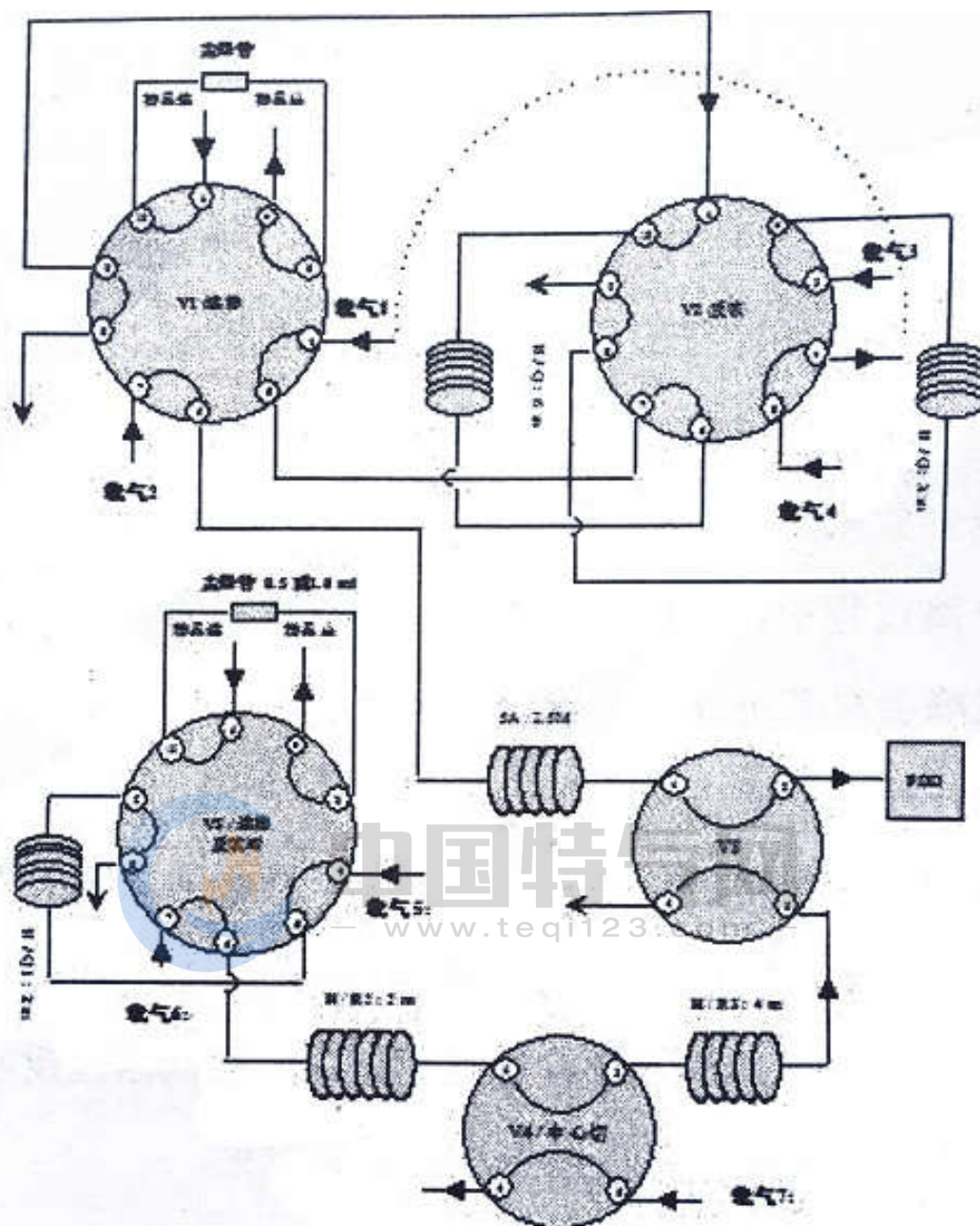


图1 气相色谱气路流程图

1.3 试验过程

1.3.1 方法的建立 (一)

在正常条件下通过分子筛与 HayesepR 柱的联合切换达到分离四氟化碳中各项杂质，

包含氧 (O_2)、氮 (N_2)、一氧化碳 (CO)、二氧化碳 (CO_2)、六氟化硫 (SF_6)、六氟乙烷

(C_2F_6)、八氟丙烷(C_3F_8)等杂质。此时并未对三氟化氮(NF_3)杂质进行分析处理。阀事件及条件如下：

表 1 四氟化碳杂质分析方法

	V1	V2	V3	V4	V5
初始	OFF	OFF	OFF	OFF	OFF
一阶	0.2min	0	5.7min	10.8min	10min
二阶	3.3min	0	0	11.8min	0
柱箱	60℃	预分离柱	60℃	检测器	120℃

根据此分离情况得到的分析谱图如图 2 所示。

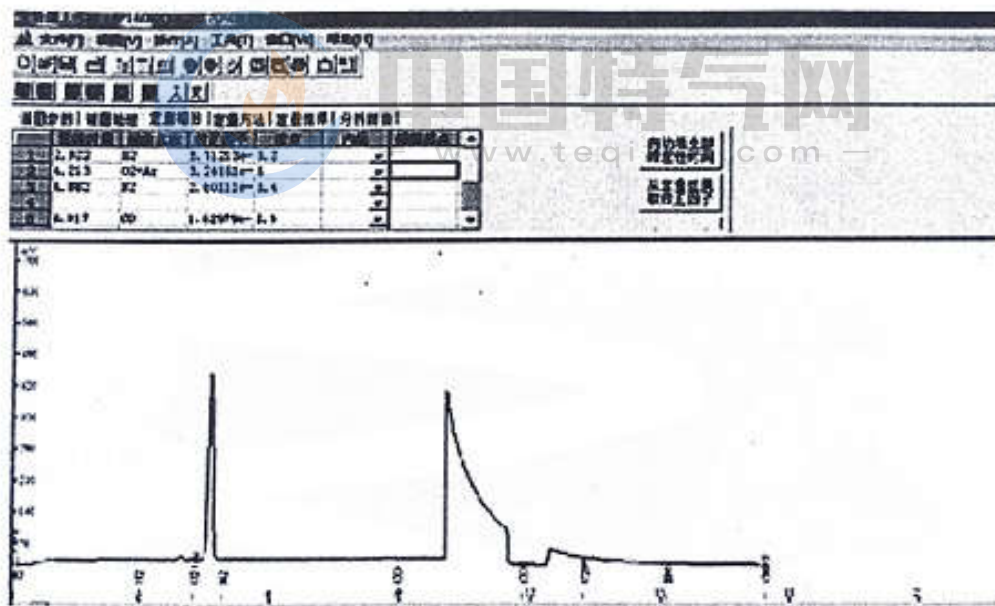


图 2 四氟化碳典型色谱图

从色谱中可以发现高纯四氟化碳经过阀四切割后并未发现有三氟化氮杂质,这也是测试高纯四氟化碳中三氟化氮杂质比较常用的分析方法,能够测定出常规性杂质,但是对三氟化氮杂质却无法测定。

1.3.2 方法的建立（二）

因考虑到四氟化碳与三氟化氮杂质出峰时间相近，可适当降低色谱柱温度，从而拉开出峰距离，且可在阀 4 的中心切割上面进行优化处理，排放出大量的四氟化碳，从而分离出三氟化氮。首先配置氮中 150ppm 的三氟化氮标气进行定性分析，以确定三氟化氮准确的出峰时间，从而可在此出峰时间的合适范围内进行微调放空时间，以达到理想效果。

标准气方法如下，因考虑到试验时间的因素，现主要使用阀 3 进行进样。

表 2 氮中三氟化氮分析方法

	V1	V2	V3	V4	V5
初始	OFF	OFF	OFF	OFF	ON
一阶	0	0	0.2min	2.2min	0
二阶	0	0	2.5min	3.8min	0
柱箱	40℃	预分离柱	40℃	40℃	120℃

氮气中 150ppm 的三氟化氮色谱分离如下：

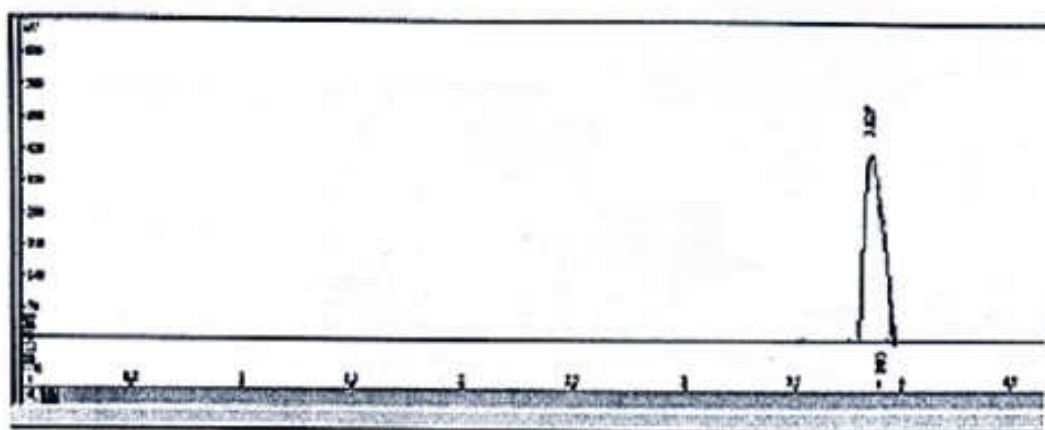


图 3 三氟化氮样气典型色谱图

以接近于此的方法对 1.3.1 方法中的四氟化氮样品进行测试，测试条件如下：

表 3 四氟化碳中三氟化氮的分析方法

	V1	V2	V3	V4	V5
初始	OFF	OFF	OFF	OFF	ON
一阶	0	0	0.2min	2.5min	0
二阶	0	0	2.5min	2.65min	0
柱箱	40℃	预分离柱	40℃	检测器	120℃

其色谱结果图如下：

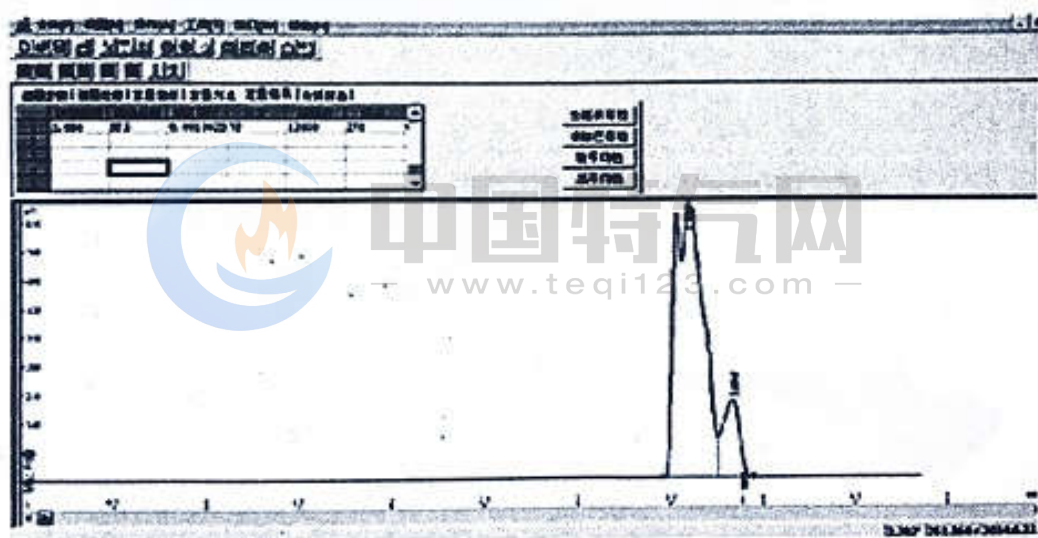


图 4 四氟化碳中三氟化氮样气典型色谱

经与氮中三氟化氮标准谱图比对可以发现，3.8min 出现三氟化氮杂质，其含量在 78ppm 左右，经阀 4 切割放空后的四氟化碳与三氟化氮杂质含量已初步进行了分离，且能够进行定量分析，但四氟化碳仍旧有很高的含量。对阀 4 进行微调，由 2.5min 延迟到 2.55min 后谱图分析结果如下：

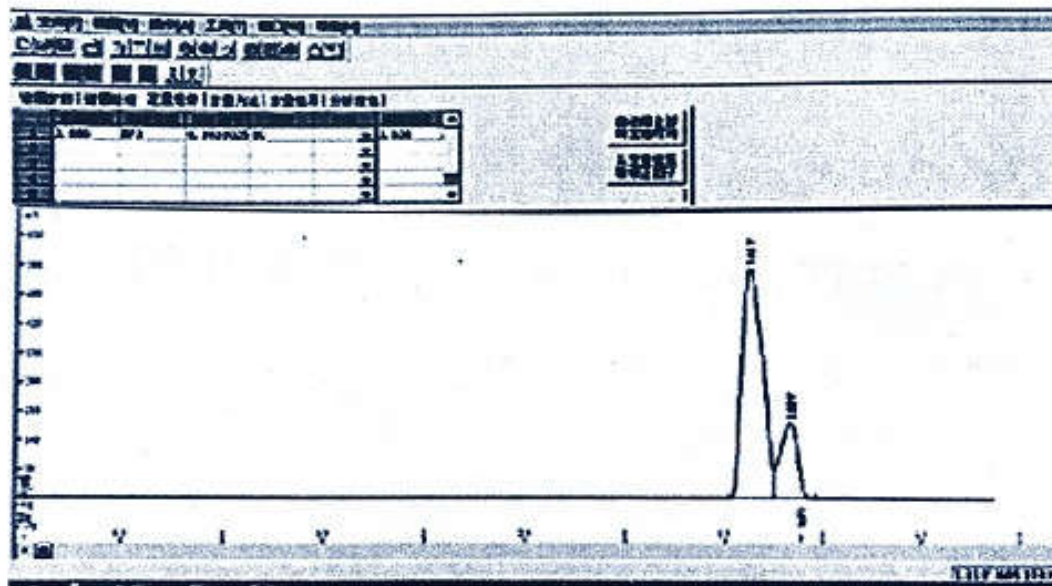


图 5 四氟化碳中三氟化氮样气典型色谱

由以上色谱图可以发现，四氟化碳与三氟化氮已经有效地进行了分离，根据标准气体含量，可进行定量分析。

3 实验结论

1. 通过本文的研究，得到了一种可全面分析四氟化碳中包含三氟化氮杂质含量的方法，即采用气相色谱法进行。
2. 通过降低色谱柱温度，拉开出峰距离，在出峰时间进行微放空等方法，从而使得四氟化碳与三氟化氮很好的进行了分离。
3. 该方法简单快捷、灵敏度在 PDD 检测器中相对较高，分析时间正常，有很强的实用性，适用于目前大规模生产中对三氟化氮含量的检测。

参考文献：

- [1] 黄晓磊,高纯度四氟化碳制备和纯化工艺研究[D].郑州大学,2016
- [2] 邓建平,钱琳,周朋云,用氦离子化(DID)气相色谱仪分析高纯四氟化碳[J].低温与特气,2011,29(5): 35-38