

# 色谱-质谱联用法测定三氟化氮中痕量六氟化硫

韦桂欢, 张洪彬\*, 原 霞

(中国船舶重工集团公司第七一八研究所, 河北 邯郸 056027)

**摘要:** 用选择离子监测(SM)方式测定了高纯三氟化氮( $\text{NF}_3$ )气体中痕量六氟化硫( $\text{SF}_6$ )。采用 poraPLOT Q 毛细管色谱柱  $0.32 \text{ mm} \times 0.32 \text{ mm} \times 5 \text{ }\mu\text{m}$ , 选择  $m/z$  127 作为定量离子, 同时考察了  $\text{NF}_3$  工艺气流对所选离子的测定干扰情况。在浓度为  $2.0 \sim 100 \text{ }\mu\text{L/L}$  范围内, 峰面积与浓度呈线性关系, 线性相关系数  $r = 0.9996$ , 最低检测限为  $0.2 \text{ }\mu\text{L/L}$ , 平均加标回收率为  $92.70\% \sim 97.04\%$ , 日内测定结果的  $s_r < 4.17\%$ , 日间测定结果的  $s_r < 5.33\%$ 。

**关键词:** 质谱学; 痕量六氟化硫气相色谱/质谱测定; 选择离子监测; 三氟化氮( $\text{NF}_3$ )

**中图分类号:** O 657.63; O 613.51

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1004-2997(2003)02-359-04

$\text{NF}_3$  传统用途主要作为火箭推进剂的氧化剂和氟化氢-氟化氙( $\text{HF-DF}$ )高能化学激光器的氟源<sup>[1]</sup>。随着微电子行业的飞速发展, 对电路板刻蚀的质量要求越来越高,  $\text{NF}_3$  作为一种新型的刻蚀气体受到人们的高度重视<sup>[2]</sup>。该气体已用于等离子化学气相沉积(CVD)装置、芯片及显示器(TFT-LCD)等加工工业的刻蚀和特殊的清洗过程。 $\text{NF}_3$  产品中含有痕量的  $\text{SF}_6$ , 其含量高低对材料刻蚀的质量影响较大, 因此,  $\text{NF}_3$  产品中对  $\text{SF}_6$  的含量有严格要求。目前测定  $\text{SF}_6$  的方法有气相色谱-电子捕获法(GC-ECD)<sup>[3~5]</sup>、气相色谱-火焰光度法(GC-FPD)、红外光谱法(FTIR)等。这些方法大多测定以  $\text{SF}_6$  组分为主或  $\text{SF}_6$  色谱保留时间与其它气体成分的保留时间相差较大的气体中  $\text{SF}_6$  含量, 而测定高纯  $\text{NF}_3$  中痕量的  $\text{SF}_6$  未见报道。本工作利用 GC/MS 选择离子监测(SM)方式测定高纯  $\text{NF}_3$  中痕量  $\text{SF}_6$ , 选择  $m/z$  127 的碎片离子代表  $\text{SF}_6$  进行定量, 同时考察了  $\text{NF}_3$  工艺气流对所选离子的测定干扰情况, 从而实现了高纯  $\text{NF}_3$  中痕量  $\text{SF}_6$  的准确定量。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器及试剂

QP5000 气相色谱/质谱联用仪: 日本岛津制作所产品; poraPLOT Q 石英毛细管色谱柱( $5 \text{ }\mu\text{m} \times 0.32 \text{ mm} \times 30 \text{ m}$ ; 荷兰 Chrompark 公司产品; Epson9000 激光打印机;  $100 \text{ }\mu\text{L}$  注射器: 上海生产。

$\text{SF}_6$  标准气体( $10 \sim 100 \text{ }\mu\text{L/L}$ ): 氮普北分气体公司产品; 高纯氦气(99.999%以上): 北京普莱克斯气体公司产品。

### 1.2 操作条件

#### (1) 色谱分离条件

色谱柱温度  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  保持  $5 \text{ min}$ ; 进样口温度  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 载气: 高纯氦气; 柱头压  $10 \text{ kPa}$ ; 流速  $1.6 \text{ mL/min}$ ; 分流比  $1:10$  (AFC 控制)。

#### (2) 质谱条件

电子轰击离子源(EI), 电离能量为  $70 \text{ eV}$ ; 电离电子能量  $1 \text{ kV}$ ; 电离源温度  $230 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 数据采集方式为 SM; CLASS-5000 数据处理系统, NIST 谱库自动检索。

收稿日期: 2002-08-08

作者简介: 韦桂欢(1977~), 男(壮族), 广西来宾人, 助理工程师, 从事物质分析新方法研究

\*通信作者: 张洪彬(1965~), 男(汉族), 高级工程师, 硕士生导师, 电话: 0310-7189330, E-mail: hbzhang@peric.ac.cn

2 结果与讨论

2.1 SF<sub>6</sub> 碎片离子的选择

在常用的聚硅氧烷和聚乙二醇色谱柱, 5 A 分子筛色谱柱及固定相为 Porapak Q 的色谱柱上, 改变柱温和柱头压, 痕量的 SF<sub>6</sub> 色谱峰和高浓度 NF<sub>3</sub> 色谱峰不能完全分离开。GC/MS 扫描方式 NF<sub>3</sub> 气体分析的总离子流色谱图(TIC)示于图 1。从图 1 可以看出, 由于未能解决分离问题, 采用 GC-ECD、GC-FPD 和 GC/MS 扫描方式测定高纯 NF<sub>3</sub> 产品中 SF<sub>6</sub> 均得不到满意的结果, 而采用色谱法柱后切割技术测定又比较复杂, 测定时易操作性差。GC/MS SM 方式由于具有定性准确、灵敏度高及选择性好的优点而逐渐成为不完全分离低沸点成分优先考虑的测定方法。

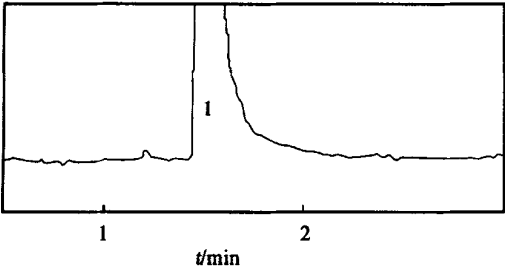


图 1 NF<sub>3</sub> 气体扫描方式的 TIC 图

Fig 1 Total ion current chromatogram of NF<sub>3</sub>

用 SF<sub>6</sub> 标准气体, 按照仪器的分析条件, 以扫描方式(Scan)首先获得 SF<sub>6</sub> 的总离子流色谱图, 确定 SF<sub>6</sub> 的保留时间  $t_R$ , 参照其质谱图, 初步选择  $m/z$  127、89、108 的一组碎片离子用于 SF<sub>6</sub> 的质谱确证, 用于定量的离子  $m/z$  127。

2.2 工艺物流中干扰物质的排除<sup>[6]</sup>

根据 NF<sub>3</sub> 生产工艺, 从色谱保留时间及电子轰击产生离子碎片分析, 对 SF<sub>6</sub> 所选择的质谱碎片的测定可能产生影响的气体有 NF<sub>3</sub> (主成分)、N<sub>2</sub>F<sub>4</sub>、CF<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>SF<sub>6</sub>、CSF<sub>6</sub> 等, 其主要质谱碎片及其相对丰度列于表 1。

从表 1 中看出, 碎片离子  $m/z$  89 在 CSF<sub>6</sub> 质谱碎片中相对丰度较大, 而 SF<sub>6</sub> 质谱碎片中的  $m/z$  127 及  $m/z$  108 在 NF<sub>3</sub> (主成分)、N<sub>2</sub>F<sub>4</sub>、CF<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>SF<sub>6</sub>、CSF<sub>6</sub> 的质谱中不存在。因此, 可以进一步确定以  $m/z$  127 及  $m/z$  108 作为 SF<sub>6</sub> 确证碎片离子,  $m/z$  89 作为参考碎片离子, 其中  $m/z$  127 作为定量离子。通过实验进一步修正后, 可以消除主成分和杂质成分对 SF<sub>6</sub> 测定造成的影响。SM 方式测定 NF<sub>3</sub> 产品中痕量 SF<sub>6</sub> 的监测离子色谱图(MIC)示于图 2。

表 1 SF<sub>6</sub> 和工艺物流中干扰物质主要质谱碎片及其相对丰度

Table 1 Fragment and abundances of SF<sub>6</sub> and its interfering materials of practical sample gas

| 干扰气体<br>(Interfering gas)     | $m/z$ | $\eta/\%$ | 干扰气体<br>(Interfering gas)      | $m/z$ | $\eta/\%$ |
|-------------------------------|-------|-----------|--------------------------------|-------|-----------|
| SF <sub>6</sub>               | 54    | 5.2       | C <sub>2</sub> SF <sub>6</sub> | 69    | 100.0     |
|                               | 69    | 0.2       |                                | 70    | 0.8       |
|                               | 70    | 2.4       |                                | 82    | 10.4      |
|                               | 89    | 20.4      |                                | 101   | 2.0       |
|                               | 108   | 8.8       |                                | 151   | 2.8       |
|                               | 127   | 100.0     |                                | 170   | 25.6      |
|                               | 128   | 0.8       | CSF <sub>6</sub>               | 69    | 100.0     |
|                               | 129   | 4.4       |                                | 70    | 26.0      |
| N <sub>2</sub> F <sub>4</sub> | 33    | 100.0     |                                | 89    | 12.0      |
|                               | 52    | 53.2      |                                | 120   | 5.2       |
|                               | 85    | 0.2       |                                | 139   | 22.0      |
|                               | 104   | 0.2       | CF <sub>4</sub>                | 69    | 100.0     |
| NF <sub>3</sub>               | 52    | 100.0     |                                | 70    | 0.8       |
|                               | 71    | 32.8      |                                | 88    | 0.2       |
|                               | 72    | 0.2       |                                |       |           |

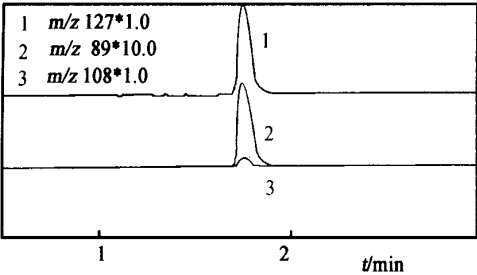


图 2  $\text{NF}_3$  气体中  $\text{SF}_6$  选择离子方式的 M IC 图  
Fig 2 Monitor ion chromatogram of  $\text{SF}_6$  in  $\text{NF}_3$

通过采用 SM 方式对  $\text{NF}_3$  中  $\text{SF}_6$  进行检测, 选择其他组分不含有的碎片离子  $m/z$  127 代表  $\text{SF}_6$ , 测定时仪器只采集  $m/z$  127 的离子, 克服了  $\text{NF}_3$  与  $\text{SF}_6$  不能完全分离而无法准确定量  $\text{SF}_6$  的难点。

2.3 工作曲线

以氦气作为底气配制不同含量  $\text{SF}_6$  标准气体,  $\text{SF}_6$  气体浓度分别为 2.0、5.0、10.0、20.0、50.0 和 100.0  $\mu\text{L/L}$ 。采用选择离子监测方式测定, 以  $m/z$  127 的离子峰面积  $y$  对浓度  $x$  作图, 得一直线, 回归方程为:  $y = 745.37x + 10.22$ , 相关系数  $r = 0.999\ 6$  ( $n = 6$ ), 最低检出浓度为 0.2  $\mu\text{L/L}$ 。

2.4 回收率与精密度测定

用已知  $\text{SF}_6$  含量的  $\text{NF}_3$  样品气, 分别加入不同浓度的  $\text{SF}_6$  标准气体, 混匀, 用微量注射器抽取 100  $\mu\text{L}$  进样, 每份样品平均测定 3 次, 计算回收率和精密度, 测定结果列于表 2。平均加标回收率  $Y$  为 92.70%~97.04%。日内测定结果的  $s_r < 4.17\%$ , 日间测定结果的  $s_r < 5.33\%$ 。

表 2 精密度和回收率测定结果 ( $n = 6$ )

| Table 2 Determination results of relative standard deviation and recovery ( $n = 6$ ) |              |                |        |                      |                   |
|---------------------------------------------------------------------------------------|--------------|----------------|--------|----------------------|-------------------|
| $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$                                              |              |                | $Y/\%$ | $s_r/\%$ ( $n = 6$ ) |                   |
| 背景值<br>(Background)                                                                   | 加入量<br>(Add) | 测定值<br>(Found) |        | 日内<br>(Intra-day)    | 日间<br>(Inter-day) |
| 0                                                                                     | 20.90        | 19.53          | 93.44  | 3.32                 | 4.11              |
| 0                                                                                     | 15.00        | 14.36          | 95.73  | 1.42                 | 3.42              |
| 0                                                                                     | 10.00        | 9.27           | 92.70  | 2.44                 | 2.12              |
| 0                                                                                     | 5.00         | 4.96           | 93.80  | 3.21                 | 3.58              |
| 5.0                                                                                   | 20.90        | 24.86          | 95.98  | 4.17                 | 5.33              |
| 5.0                                                                                   | 10.45        | 14.35          | 92.88  | 3.19                 | 4.45              |
| 5.0                                                                                   | 4.25         | 8.67           | 93.73  | 2.68                 | 4.28              |
| 5.0                                                                                   | 2.09         | 6.88           | 97.04  | 1.33                 | 3.44              |

3 结 论

建立的色谱/质谱选择离子监测方式测定  $\text{NF}_3$  产品中  $\text{SF}_6$  方法, 克服了色谱柱不能完全分离而不能准确定量的难题, 同时又提高了测定的灵敏度和选择性。该法简便、快速、准确, 用于产品质量控制取得了满意的效果。若能用合适的方法改进色谱分离效果, 则能大幅度提高  $\text{SF}_6$  的检测灵敏度。

参考文献:

[1] 化学百科全书 北京: 化学工业出版社, 1993. 5: 51~52

[2] 张洪彬, 韦桂欢, 周升如. 色谱质谱联用法测定  $\text{NF}_3$  中微量  $\text{CF}_4$ [J]. 质谱学报, 2001, 22(3): 51~55

[3] 程微微, 朱泌龙, 马桂兰, 等. 工业  $\text{SF}_6$  气体中  $\text{S}_2\text{F}_{10}$  的富集及其定量校正因子的测定[J]. 分析化学, 1985, 13(9): 656

[4] 程微微, 朱泌龙, 马桂兰, 等. 工业  $\text{SF}_6$  气体中  $\text{S}_2\text{F}_{10}$  的富集及其定量校正因子的测定[J]. 分析化学, 1987, 15(7): 588

[5] Davidson DW, Garg SK, Ratcliffe SI Characterization of a Clathrate Hydrate of Nitrogen Trifluoride[J]. Can J Chem, 1984, 62(7): 1229~1235

[6] 郑永杰, 李英杰, 张维冰, 等. 裂解气中  $\text{NO}$ ,  $\text{ASH-3}$ ,  $\text{COS}$  等杂质的色/质联用测定研究[J]. 色谱, 2001, 19(4): 338~340

## Determination of Trace Sulfur Hexafluoride in Nitrogen Trifluoride Gas by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

WEI Gui-huan, ZHANG Hong-bin, YUAN Xia

(The 718th Institute of CSIC, Hebei, Handan 056027, China)

**Abstract** The trace sulfur hexafluoride in high pure nitrogen trifluoride gas was determined by selective ion monitor (SIM) mode. The analysis is carried out on a poraPLOT Q capillary column ( $5\ \mu\text{m} \times 0.32\ \text{mm} \times 30\ \text{m}$ ) and QP5000 GC/MS. The quantitative selected ion is  $m/z\ 127$ . The interference to the determination of selected ion was studied. The linear range is from 2.0 to 100  $\mu\text{L/L}$  with relative coefficient of 0.9996. The minimum detection limit is 0.2  $\mu\text{L/L}$ . The average recovery is 92.70% ~ 97.04%. The intra-day and inter-day relative standard deviation ( $s_r$ ) of  $\text{SF}_6$  is less than 4.17% and 5.33%, respectively.

**Key words** mass spectrometry; determination of trace sulfur hexafluoride by gas chromatography-mass spectrometry; selective ion monitor (SIM); nitrogen trifluoride ( $\text{NF}_3$ )

### 专利简讯

#### 用于质谱原位检测的连续进样装置

【公开日】 2000.07.19      【公开号】 2388602      【主分类号】 G01N 35/10

【申请日】 1999.08.27      【申请号】 99242040.7      【分类号】 G01N 35/10

【申请人】 中国科学院兰州化学物理研究所      【发明人】 张 兵; 郭 耘

【地址】 730000 甘肃省兰州市城关区天水路 342 号

**【摘要】** 本实用新型公开了一种用于质谱原位检测的连续进样装置。由采样毛细管、三通转换接头、稳流阀、流量计、机械泵和精密泄露阀等组成。利用三通转换接头与机械泵配合形成一 W 型的等比例采样气路, 稳流阀、流量计和机械泵组成了可随时调整的采样调节装置, 简便易行。本实用新型适用于任何反应线路(包括带压操作)质谱检测的气体或可挥发性液体样品的采样, 可在任何反应现场灵活、方便地连接, 可方便地与色谱、红外等联机使用, 实现一机多用。