

ХИМИЯ, ХИМИЧЕСКИЕ И БИОТЕХНОЛОГИИ

УДК 54.06

В.М. Воротынцев¹, С.С. Суворов², К.Ю. Смирнов²

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЫСОКОЧИСТОГО ОКСИДА ДИАЗОТА

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева¹,
ООО «Фирма «ХОРСТ», Москва²

Разработана методика газохроматографического определения примесей постоянных газов (водорода, кислорода, азота, монооксида углерода), диоксида углерода и воды в оксиде диазота особой чистоты с использованием гелиевого разрядного детектора. Предел обнаружения составляет $0,1 \div 0,2$ млн⁻¹.

Ключевые слова: газовая хроматография, оксид диазота, закись азота, гелий разрядный детектор, анализ

Введение

Высокоочищенный оксид диазота N₂O (закись азота) применяют для получения слоев двуокиси кремния химическим или плазмохимическим осаждением из парогазовых смесей при пониженном давлении [1, 2, 3]. Оксид диазота, кроме того, используют для получения тонких пленок нитрида кремния [4]. Из наиболее характерных примесей, лимитируемых для применения в качестве материалов для электронной техники, являются в нашем случае вода, углерод и кислородсодержащие примеси. Перечень лимитируемых примесей оксида диазота представлен в табл. 1.

*Таблица 1***Требования, предъявляемые к оксиду диазота**

Наименование показателей	Техн. [5]	ОСЧ [6]	SEMI C3.13-93 [7]
N ₂ O, % не менее	7 99.7	999 99.	99.9994
H ₂ O, ppm, не более	250	4	1
O ₂ , ppm, не более	200	2	0.5
N ₂ , ppm, не более	200	3	3.0
CO ₂ , ppm, не более	25	6	0.5
Окислы азота, ppm, не более	0,5	5	0.1
CO, ppm, не более	5	-	0.1
SO ₂ , ppm, не более	1	5	-

Наличие примесей азота и кислорода приводит к изменению скорости роста пленок диоксид кремния, а также к его загрязнению нитридом. Влага и кислород приводят к неконтролируемому окислению кремния и способствуют формированию окисных ямок травления и включений. Источником углерода являются CO и CO₂. Внедряясь в структуры, углерод образует дефекты упаковки, вносит изменения в дискретные энергетические уровни и образует центры локализации зарядов и быстро-диффундирующих примесей [8].

Для определения примесей постоянных газов и диоксида углерода используют метод газовой хроматографии, характеризующийся экспрессностью и низким пределом обнаружения к лимитируемым в закиси азота примесям.

Для определения примесей постоянных газов и диоксида углерода используют хроматографические колонки, заполненные молекулярными ситами и порпаком Q [9]. Однако определение примеси диоксида углерода в закиси азота осложняется тем, что его пик закрывается пиком основы. В настоящее время для определения низких концентраций постоянных газов используют гелиевый ионизационный детектор (ГИД) с источником ионизирующего излучения [10] и ряд гелиевых разрядных детекторов (ГРД) [11]. Оба типа детекторов обладают одинаковой чувствительностью к постоянным газам $(10\div 100)\cdot 10^{-9}$ об. %. Использование ГРД предпочтительнее, поскольку его измерительная ячейка имеет более простую конструкцию, а сам детектор – более стабильные временные характеристики.

Целью настоящей работы является разработка методики анализа, позволяющей обеспечить постоянный аналитический контроль производства высокочистого оксида диазота.

Экспериментальная часть

Высокочистый оксид диазота получали путем глубокой очистки оксида диазота. Глубокую очистку оксида диазота от примесей проводили на установке, включающей криофильтр для очистки N_2O от воды, модуль низкотемпературной перегонки для очистки от примесей постоянных газов и модуль химического поглощения примеси диоксида углерода. Общая схема аналитического контроля производства закиси азота включает входной контроль сырья и тары под высокочистый продукт, контроль влажности на стадии криофильтрации, контроль содержания примесей постоянных газов при низкотемпературной перегонке и выходной контроль содержания лимитируемых примесей в расфасованном продукте.

Отбор пробы исходного вещества и высокочистого продукта производили непосредственно из баллонов, а при технологическом контроле – непосредственно из установки очистки по специальному трубопроводу. Для этого разработана встраиваемая в производственную установку система пробоотбора, позволяющая произвести напуск пробы в анализатор без использования промежуточных пробоотборных емкостей, что обеспечивает представимость пробы и экспрессность анализа.

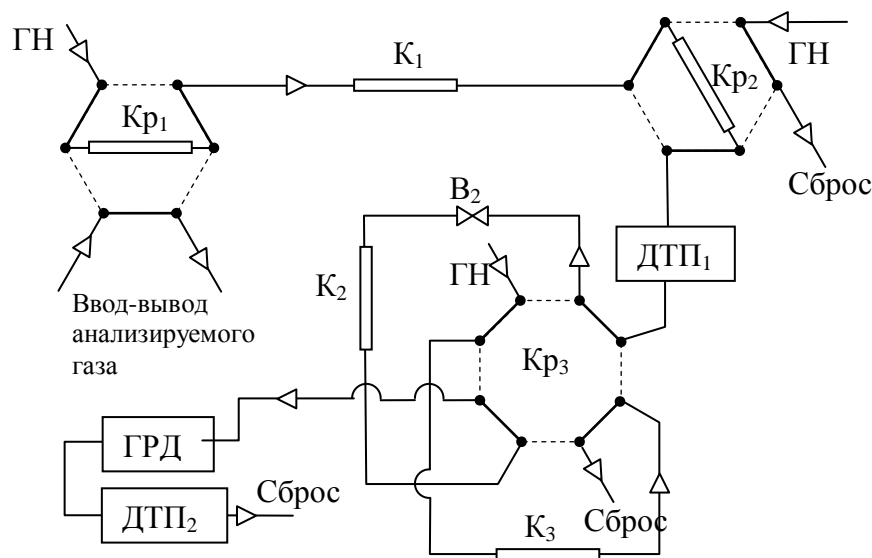


Рис. 1. Принципиальная газовая схема хроматографа для анализа закиси азота на содержание примесей постоянных газов и диоксида углерода:

K_1, K_2 – кран-дозатор первого и второго ввода соответственно; K_3 – переключательный кран; $K_1 - K_3$ – насадочные колонки; ГРД – гелиевый разрядный детектор; ДТП₁, ДТП₂ – каналы детектора по теплопроводности; ГН – газ-носитель; V_2 – вентиль тонкой регулировки

Для предотвращения искажения результатов анализа вследствие загрязняющего действия атмосферы все газовые линии аналитических систем тестировали на герметичность, а линии, подводящие пробу к анализаторам влажности, кроме того, постоянно продували инертным газом с влажностью не более $2 \cdot 10^{-6}$ об. %.

Для определения содержания примесей постоянных газов и диоксида углерода в закиси азота нами разработана двумерная хроматографическая система с ГРД, принципиальная схема которой представлена на рис. 1. Система оборудована автоматическими дозирующим и переключающими кранами, колонкой K_1 с порпаком Q длиной 4 м и внутренним диаметром 4 мм., колонкой K_3 с порпаком Q длиной 4 м и внутренним диаметром 4 мм, колонкой K_2 с молекулярными ситами СаА длиной 6 м и внутренним диаметром 4 мм. Хроматограф оборудован системой напуска проточного типа с объемом дозы 3 мл. Кран Kp_2 служит для отсечения основы. В качестве газа-носителя использовали гелий качества 6.0, поток 60 мл/мин.

Идентификацию примесей проводили по времени удерживания. Концентрации рассчитывали методом абсолютной градуировки [12, 13]. Для градуировки использовали стандартные образцы, приготовленные в соответствии с [14]. Градуировку ГРД проводили по одной точке смесью с содержанием компонентов $(18 - 22) \cdot 10^{-4}$ об. % в гелии.

Результаты и обсуждение

На первом канале, включающем колонки K_1 и K_2 , производили определение примесей водорода, азота, кислорода и монооксида углерода. При этом колонка K_1 и переключающий кран Kp_2 служат для отделения основы от примесей, а колонка K_2 для разделения примесей постоянных газов (водород, кислород, азот, монооксид углерода). Момент переключения крана Kp_2 определяли по хроматограмме, записанной на ДТП с колонки K_1 , он выбирается в промежутке между концом пика постоянных газов и началом пика закиси азота. Все примеси детектировали на ГРД с пределом обнаружения 0,1–0,2 ppm (водород, азот, кислород) и 0,5 ppm (монооксид углерода).

На втором канале, включающем колонки K_1 и K_3 , производили определение примеси диоксида углерода: на первой колонке – частичное разделение примеси диоксида углерода и закиси азота, а краном Kp_2 – удаление большей части основы (рис. 2). На колонке K_3 производили полное разделение CO_2 и оксида диазота.

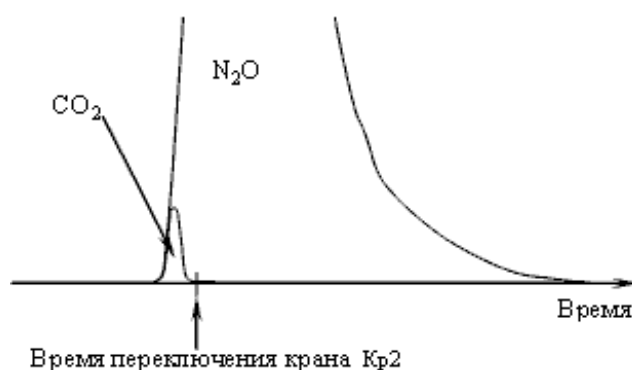


Рис. 2. Удаление основы при определении диоксида углерода в оксиде диазота

Время переключения крана Kp_2 определяли выполнением серии анализов искусственной смеси CO_2 в оксиде диазота, с временами переключения крана Kp_2 , отличающимися на 1 с.

Для определения содержания воды в закиси азота перед входом в хроматограф установлен сорбционно-емкостный датчик влажности [15] с минимальной определяемой концентрацией воды $0,5 \cdot 10^{-4}$ об. %.

На рис. 3 и рис. 4 представлены хроматограммы образцов оксида диазота. Базовая линия пиков показана линией в их основании. Перепады фонового сигнала связаны с изменением давления в линиях при переключении кранов.

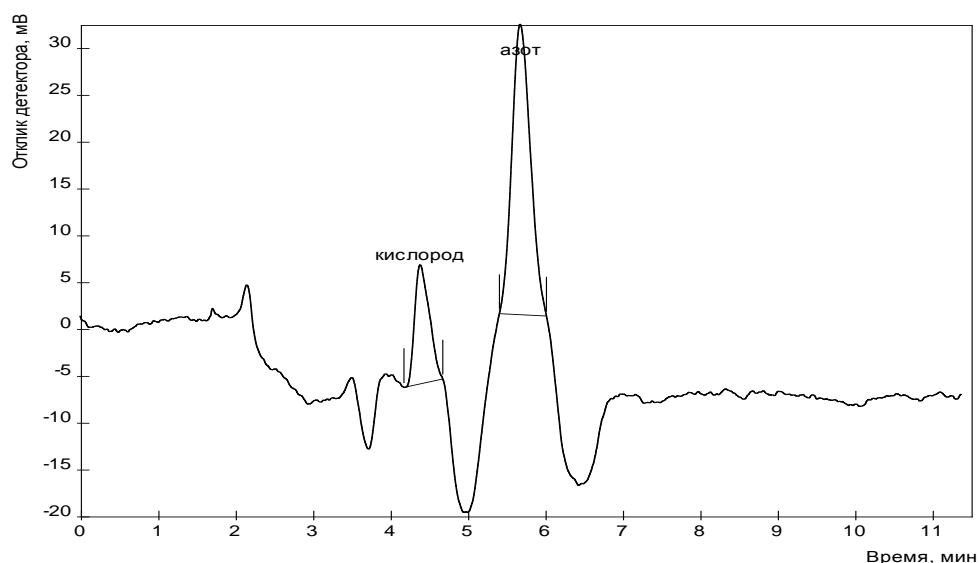


Рис. 3. Хроматограмма образца оксида диазота:
кислород – 1,0 ppm; азот – 1,7 ppm

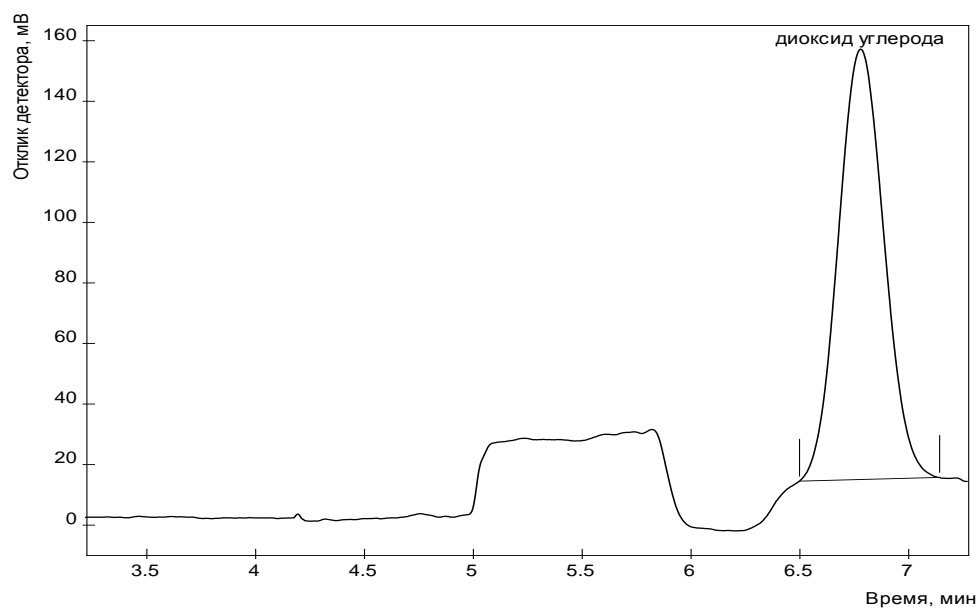


Рис. 4. Хроматограмма образца оксида диазота:
диоксид углерода – 5,0 ppm

Результаты определения исходного оксида диазота, полученного высокочистого оксида диазота, а также пределы обнаружения и допустимые концентрации примесей в высокочистом оксиде диазоте представлены в табл. 2. Для расчета предела обнаружения по 3σ -критерию [16] предварительно определяли аналитический сигнал холостого опыта и стандартное отклонение холостого опыта σ путем обработки результатов анализа гелия марки 6.0. Низкие пределы обнаружения позволяют выполнять сертификацию высокочистого оксида диазота электронной чистоты. Величины относительного стандартного отклонения высоты и площади пиков примесных компонентов при концентрации, превышающей предел обнаружения на порядок, не превышают 5%.

Таблица 2

Результаты определения примесей в оксиде азота квалификации 5.0

Компонент	Исходный оксид азота, ppm	Полученный оксид азота, ppm	Предел обнаружения, ppm	Требования SEMI C3.13-93, ppm
Вода	250	1,0	0,5	1
CO ₂	25	<0,1	0,1	0,5
H ₂	<0,2	<0,2	0,2	-
O ₂	20	<0,2	0,2	0,5
N ₂	50	0,9	0,2	3
CO	<0,5	<0,5	0,5	0,1

Библиографический список

1. Турцевич, А. С. Кинетика процесса осаждения слоев в системе SiH₄-N₂O в реакторе пониженного давления. Высокотемпературный окисел кремния / А.С. Турцевич, О.Ю. Наливайко // Поверхность: Рентген-, синхротронное и нейтронное исследование. 1996. С. 10–16.
2. Batey, J. Low-temperature deposition of high-quality silicon dioxide by plasma enhanced chemical vapor deposition / J. Batey, E. Tierny // J. Appl. Phys., 1986. V.60. P. 3136–3145.
3. Szikora, S. Laser – induced deposition of SiO₂ / S. Szikora, W. Krauter, D. Baurle // Mater. lett. 1984. № 4а. P. 263–264.
4. Inushima, T. Film growth mechanism of photochemical vapor deposition / T. Inushima [at al.] // Appl. Phys. A. 1988. № 47. P. 229–236.
5. Азота закись ТУ 2114-051-00203772-2006.
6. Азота закись особой чистоты ТУ 2114-007-16424433-2007.
7. SEMI C3.50-95 Standard for nitrous oxide (N₂O), 99.9994 % quality (provisional).
8. Попенко, В. Ф. Газообразные технологические среды в производстве материалов микроэлектроники / В. Ф. Попенко [и др.] // Высокочистые вещества. 1987. № 3. С. 222–230.
9. Другов, Ю.С. Газохроматографический анализ газов / Ю.С. Другов, Л.А. Конопелько. – М.: МОИМПЕКС, 1995. С. 69–77.
10. Пат. РФ 2248564. G 01 N 27/62, 30/70, 30/95. Детектор для газовой хроматографии / Уваров В.В., Нистель И.Г. 20.03.2005
11. Raymond, P.W. Scott. Gas chromatography detectors / P. Raymond. – New York : Marcel Dekker, 1996. – 536 с.
12. Карабанов, Н.Т. Основные виды хроматографических процессов. Хроматографические материалы: учеб. пособие / Н.Т. Карабанов. – Н. Новгород: Изд-во ННГУ, 1996. – 216 с.
13. Бражников, В.В. Детекторы для хроматографии / В.В. Бражников. – М.: Машиностроение, 1992. – 320 с.
14. ГОСТ 8.578-2002 Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в газовых средах. – М.: Изд-во стандартов, 2002.
15. Берлинер, М.А. Измерение влажности / М.А. Берлинер. – М.: Энергия, 1973. – 400 с.
16. Дёрффель, К. Статистика в аналитической химии / К. Дёрффель. – М.: Мир, 1994. – 268 с.

Дата поступления
в редакцию 02.08.2011

V.M. Vorotyntsev, S.S. Suvorov., K.Ju. Smirnov

GAS CHROMATOGRAPHY ANALYSIS OF HIGH PURITY NITROUS OXIDE

The impurity determination in high purity nitrous oxide by GC with helium-discharged detector was carried out. As impurity were determined CO₂, H₂O and simple gases as hydrogen, oxygen, nitrogen and CO. The impurity determination lever was equal to 0,1-0,2 ppm.

Key words: gas chromatography, nitrous oxide, helium-discharged detector, analysis.