

气相色谱法用于三氯氢硅的组份分析

上海化工研究院物化室

一、前言

随着我国工业的发展,对半导体元件的需要量也日益增长。为了继续提高产品质量,提高原料的纯度也是关键问题之一。据根生产厂要求,在以三氯氢硅为原料生产多晶硅中,需建立一套对粗料中三氯氢硅含量和精馏后三氯氢硅纯度的分析方法。

气相色谱法具有简单、快速的特点,国内外已有许多分析工作者将其用于测定三氯氢硅。但由于三氯氢硅遇水分解,使进样注射器针头堵塞;和热导池热敏元件(钨丝)易被腐蚀损坏,给分析带来了一定的困难。

针对以上问题我们加工试制了液体进样阀,基本解决了进样问题。并采用涂金钨丝代替钨丝,延长了热导池的使用寿命。我们还测定了“ SiCl_4 对 SiHCl_3 的相对灵敏度(S')。”从而初步建立了 HCl , SiH_2Cl_2 , SiHCl_3 , SiCl_4 的色谱分析方法。

二、试验装置

SiHCl_3 及其杂质皆具有腐蚀性,对仪器有腐蚀作用,尤其热导池的热敏元件(钨丝)更易被腐蚀损坏。

目前色谱分析中,对液体样品一般都采用注射器注入的方法。但本样品遇水产生的 SiO_2 极易使针头堵塞。在环境温度较高时,由于样品沸点低,挥发度大,也使样品不易取出。有些分析工作者将样品冷冻后再取样分析,但亦

不理想。

为了延长仪器中热导池的使用寿命,和顺利的进行样品分析,因此对热导池的热敏元件作了更换。并加工试制了液体进样阀。

(一) 试验流程:

仪器选用上海分析仪器厂生产的“102型气相色谱仪”,简单示意流程图见图1。

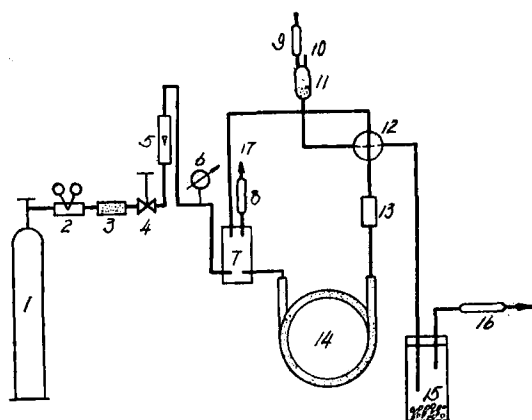


图 1

1. 载气钢瓶
2. 减压阀
3. 干燥管(内装分子筛)
4. 稳压阀
5. 转子流量计
6. 压力表
7. 热导池
- 8, 9, 16. 干燥管(内装变色硅胶)
10. 塑料管(用玻璃棒封口,样品由此加入)
11. 样品贮存槽
12. 进样阀
13. 汽化室
14. 色谱柱
15. 废样品贮存槽
17. 载气放空口

(二) 热导池热敏元件的改制

在上海分析仪器厂生产的102型气相色谱仪中,所用热导池为双工作臂,弓形丝架,热

参 考 文 献

1. Y. Kimura and V. L. Miller, Anal. Chim. Acta, 27 (1962), 325.
2. N. S. poluektov, R. A. Vitkun, and Yu. V. Zelyukova, Zh. Anal. Khim., 19 (1964), 937.

3. Michadl P. Stainton, Anal. Chem., 43 (1971), 625.

(复旦大学化学系分析组)转载自

上海市《治理三废简报》增刊(一)

1973年7月

敏元件为钨丝，电阻 30 欧姆。据使用者反映，以 SiHCl_3 为样品，当进样量在 0.01 毫升，进样近 200 次钨丝即已损坏。

我们采用镀金钨丝为热敏元件，将丝架改为 V 形，电阻为 37 欧姆。没有降低仪器的灵敏度，反而使仪器的稳定性能提高。同样进样量 0.01 毫升，分析样品已达千余次，仪器的灵敏度和稳定性尚未发现改变。目前仍在继续使用中。

(三) 进样系统：

由于样品遇水分解，因此在整个进样系统中必须尽量密闭。在与大气相通处皆连有干燥管，以防止空气中的水份渗入。若水份渗入，则生成 SiO_2 沉积物。可能堵塞管道，或将沉积物带入进样阀，而使阀的平面破坏，使阀漏气。

1. 进样阀：

进样阀阀体为不锈钢，阀芯(滑块)为四氟乙烯，示意图见图 2。

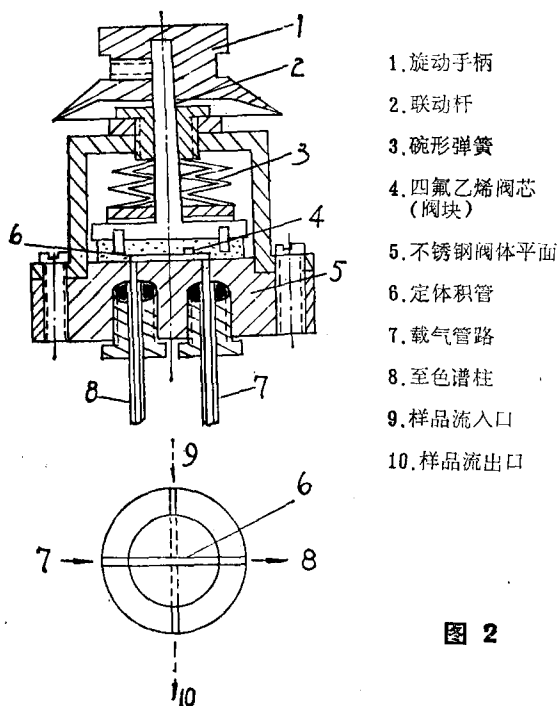


图 2

1. 旋动手柄
2. 联动杆
3. 碗形弹簧
4. 四氟乙烯阀芯(阀块)
5. 不锈钢阀体平面
6. 定体积管
7. 载气管路
8. 至色谱柱
9. 样品流入口
10. 样品流出口

进样阀的关键，在于四氟乙烯阀块 4 与不锈钢阀体面 5 的磨平。平面 4 与 5 完全由自己手工磨平，平板用玻璃板(应该用生铁平板)。先将两块玻璃板对磨平后，然后用较细的金钢砂研磨(以煤油作润湿剂)，最后用 M1.20 白刚玉粉研磨，至成镜面，即可装配使用。

由于我们磨的较粗糙，和设计的不够合理，因此在使用 400 次后就发现有漏气现象。因为采用归一化法定量，进样量不需要准确，即使有微小漏气，仍可继续使用，直到样品不能再进入时为止。为了延长进样阀使用寿命，我们仍在继续设计改进中。

2. 进样系统的操作：

进样系统示意图见图 3。

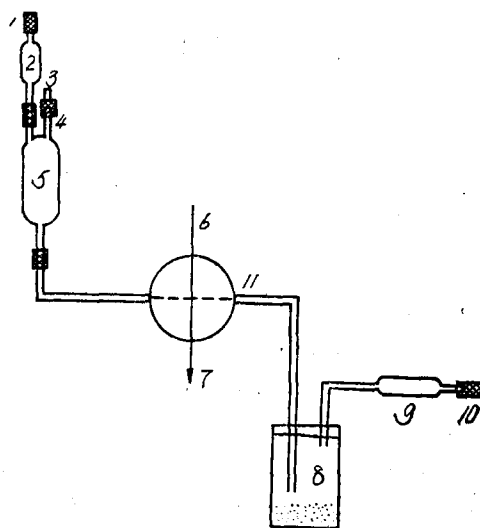


图 3

- 1、10. 橡皮管 2、9. 干燥管(内装变色硅胶)
3. 玻璃棒 4. 塑料管(样品加入口) 5. 样品贮存槽 6. 载气入口 7. 至汽化室 8. 废样品贮存槽 11. 进样阀

进样系统按图 3 联接完毕后，将玻璃棒 3 取下，接上干燥好的漏斗，迅速将样品倒入样品贮存槽 5，再利用玻璃棒塞住玻璃管口 4，将进样阀旋转至虚线位置，样品即自动流进进样阀的定体积管，多余的样品流至废样品贮存槽 8。约 7~10 秒钟，再将进样阀转回实线位

置, 样品就由载气带入色谱柱进行分离测定。

当更换样品时, 将进样阀转至虚线位置, 用洗耳球在橡皮管 1 处加压, 使未用完的样品迅速排出, 避免载气中断时间太长。再用少量待测定的样品按上述方法反复洗涤三次, 再加入样品继续进行分析。

分析工作结束后, 用汽油洗涤三次(操作同前)。然后把汽油加入样品贮存槽中, 静置, 使阀芯与大气隔绝。将废样品槽 8 取下, 倒掉废样品, 洗净、烘干备用。干燥管中的硅胶、可定期更换, 将其置于通风橱中, 使所吸附的样品自己挥发掉, 烘干后可再用。

环境温度较高时, 废样品往往会由橡皮管 10 处逸出, 可将废样品贮存槽 8 置于冷藏瓶中用冰冷却。

三、定性及定量分析

(一) 定性分析

选用上海试剂厂生产的 101 白色硅烷化担体为载体和硅油(I)为固定液, 将 HCl , SiH_2Cl_2 , SiHCl_3 , SiCl_4 进行了分离。也以 Chromosorb W 为载体, 硅油 DC550 为固定液做过分离试验, 分离情况基本相似。为使所用的试剂能立足国内, 易于得到, 便于工厂使用, 因而选用了 101 白色硅烷化担体和硅油(I)。

1. 色谱柱的制备及装填

先计算色谱柱的体积, 用量筒量比取所需体积稍多的载体, 称重, 然后按 100:30 的比例称取硅油(I)。将硅油(I)溶于稍多于载体体积的乙醚中, 待完全溶解后, 在用玻璃棒轻轻搅动下, 将载体徐徐倾入溶液中。用红外灯照射加热, 轻轻搅动蒸去乙醚。然后再于烘箱中 100°C 加热 2 小时, 装瓶备用。

装填色谱柱时, 先将洗涤干净、干燥后的玻璃布剪下一小块, 塞住色谱柱的一端, 并将此端接入真空泵。于柱的另一端、用小漏斗加入配制好的固定相, 一边抽空一边轻轻敲打色谱柱, 待装满为止。停止抽空, 取下漏斗, 将色谱柱另一端也用玻璃布塞住, 装入仪器中备用。

2. 分离条件的选择

36 (总 642)

柱长: 2 米柱; 内径: 3 毫米, 固定相: 101 白色硅烷化担体(40~60目): 硅油(I) = 100:30, 柱温: 40°C , 汽化温度: 100°C , 载气: H_2 , 流速: 38 毫升/分, 工作电流: 120 毫安, 衰减: 1.1/8。

用上述条件所得分离图谱见图 4。

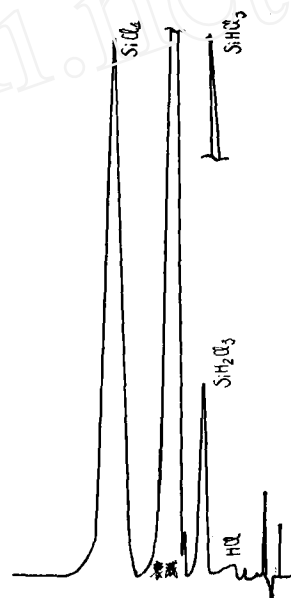


图 4

从图 4 中可以看出, 各组份的分离还是令人满意的。各组份出峰顺序为 HCl , SiH_2Cl_2 , SiHCl_3 , SiCl_4 。

在 HCl 的前面有一未知小峰, 有时有, 有时没有, 尚无法确证为何物质。在计算中就一并列为“低沸”物质。因为量很小, 也可略去不计。

(二) 定量分析

由于被分析的各个组份能够完全分离, 因此可采用“内部归一化法”定量。方法的优点是: 与样品进样多少无关, 只要在分析样品过程中操作条件无变化, 就对分析结果影响较小。我们测定了 SiCl_4 对 SiHCl_3 的相对灵敏度, S' 值接近 1。

1. SiCl_4 对 SiHCl_3 相对灵敏度 (S') 的测定

样品来源：上海冶炼二厂精制的 SiHCl_3 ， SiCl_4 。

操作条件：见分离条件的选择。

测定方法：将纯 SiHCl_3 与 SiCl_4 先用色谱分析检验，无其他杂质峰出现，就可应用。然后用定体积进样阀分别进入纯 SiHCl_3 与 SiCl_4 ，所得峰面积分别 A_{SiHCl_3} ， A_{SiCl_4} 表示，则相对灵敏 (S') 为：

$$S' = \frac{A_{\text{SiCl}_4}}{A_{\text{SiHCl}_3}}$$

所得数值列表于后

表 SiCl_4 对 SiHCl_3 相对灵敏度 (S') 的测定值

取样日期	试验日期	S' 值	S' 平均值
72.7.12	72.9.21	1.01	0.98
	72.9.22	0.99	
72.10.17	72.10.18	0.96	
	72.10.19	0.96	
	72.10.24	0.98	
72.11.14	72.11.15	0.98	

从表中看出，用三批样品共做了六次， S' 平

均值为 0.98。为了计算方便，我们选用 S' 值为 1。另外 SiH_2Cl_2 未得到纯的样品，它的 S' 值未能测定。因为 SiHCl_3 中的主要杂质是 SiCl_4 ，因此对其他杂质含量皆以 S' 为 1 计算，也不致引进较大的误差。

2. 定量方法

在记录仪上记录下来的色谱峰的面积，代表各个组份的含量。因此在定量分析时，必须准确测量峰的面积。测量峰面积的方法较多，我们采用“峰高乘半宽”的方法来计算。

用归一化法定量，它的计算方法如下：

设混合物的进样量为 m ，其中组份 i 的量为 m_i ， i 的峰面积为 A_i ，则组份 i 的百分含量 e_i 为：

$$e_i \% = \frac{m_i}{m} \times 100 \% = \frac{A_i}{A_1 + A_2 + \dots + A_i} \times 100 \%$$

举例如下：

组份 HCl SiH_2Cl_2 SiHCl_3 SiCl_4

峰面积
平方毫米 1.60 10.29 642.10 866.46

将此数据代入上式：

$$C_{\text{HCl}} \% = \frac{1.60}{1.60 + 10.29 + 642.10 + 866.46} \times 100 \% = 0.1 \%$$

$$C_{\text{SiH}_2\text{Cl}_2} \% = \frac{10.29}{1.60 + 10.29 + 642.10 + 866.46} \times 100 \% = 0.7 \%$$

$$C_{\text{SiHCl}_3} \% = \frac{642.10}{1.60 + 10.29 + 642.10 + 866.46} \times 100 \% = 42.2 \%$$

$$C_{\text{SiCl}_4} \% = \frac{866.46}{1.60 + 10.29 + 642.10 + 866.46} \times 100 \% = 57.0 \%$$

四、结 论

(一) 用气相色谱法，以上海试剂厂生产的 101 白色硅烷化担体为载体，硅油 (I) 为固定液，对 HCl ， SiH_2Cl_2 ， SiHCl_3 ， SiCl_4 进行了分离测定，分析时间 3 分钟。

(二) 加工试制了液体进样阀，并用涂金钨丝为热导池的热敏元件。从而避免了用针筒进样造成的困难，和延长了热导池的使用寿命。

(三) 用“归一化法”定量。以 H_2 为载气，测定了 SiCl_4 对 SiHCl_3 的相对灵敏度，其值接近于 1。