

# 团 体 标 准

T/CCGA 30003—2019

## 超纯三氟化氮

Ultra pure nitrogen trifluoride

(征求意见稿)

2019-xx-xx 发布

2019-xx-xx 实施

中国工业气体工业协会

发布



## 目 次

前言 .....	III
1 范围 .....	1
2 规范性引用文件 .....	1
3 技术要求 .....	1
4 试验方法 .....	1
5 包装、标志、贮运及安全 .....	4
6 安全警示 .....	4
附录 A（资料性附录） 切割气路流程示意图 .....	6
附录 B（规范性附录） 酸度（以 HF 计）的测定 .....	7
参考文献 .....	9

## 前 言

本标准按照GB/T 1.1-2009给出的规则起草。  
本标准由中国工业气体工业协会提出并归口。  
本标准起草单位：XXXXXXXXX、XXXXXXXXX。  
本标准主要起草人：XXX、XXX。

CCGA

# 超纯三氟化氮

## 1 范围

本标准规定了瓶装超纯三氟化氮的技术要求、试验方法、检验规则及包装、标志、运输、储存和安全。

本标准适用于超纯三氟化氮。它主要用作电子工业中等离子体工艺蚀刻剂和化学气相沉积的清洗剂。

分子式： $\text{NF}_3$ 。

分子量：71.001 9(按2001年国际相对原子量)。

## 2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB 190 危险货物包装标志

GB/T 5099 钢质无缝气瓶

GB/T 5832.3 气体中微量水分的测定 第3部分 光腔衰荡光谱法

GB/T 6681 气体化工产品采样通则

GB/T 7144 气瓶颜色标志

GB/T 14194 压缩气体充装规定

TSG R0006 气瓶安全技术监察规程

## 3 技术要求

超纯三氟化氮应符合表1的要求。

表1 技术指标

项目	指标
三氟化氮( $\text{NF}_3$ ), $10^{-2}$ (体积分数)	$\geq$ 99.999
四氟化碳( $\text{CF}_4$ ), $10^{-6}$ (体积分数)	$\leq$ 55
氮( $\text{N}_2$ ), $10^{-6}$ (体积分数)	$\leq$ 1
氧+氩( $\text{O}_2+\text{Ar}$ ), $10^{-6}$ (体积分数)	$\leq$ 1
一氧化碳( $\text{CO}$ ), $10^{-6}$ (体积分数)	$\leq$ 0.5
二氧化碳( $\text{CO}_2$ ), $10^{-6}$ (体积分数)	$\leq$ 0.5
氧化亚氮( $\text{N}_2\text{O}$ ), $10^{-6}$ (体积分数)	$\leq$ 0.5
六氟化硫( $\text{SF}_6$ ), $10^{-6}$ (体积分数)	$\leq$ 0.5
酸度(以HF计), $10^{-6}$ (体积分数)	$\leq$ 0.5
水( $\text{H}_2\text{O}$ ), $10^{-6}$ (体积分数)	$\leq$ 0.5

## 4 试验方法

### 4.1 抽样、判定和复验

4.1.1 从同一来源稳定充装的超纯三氟化氮气体构成一批，并建立批次的定义规则。一般以生产日期+充装位置定义产品批次，以便于产品追溯。

4.1.2 每瓶超纯三氟化氮构成单独的样品进行检验，针对不易受到外界环境影响的杂质，如酸度(以HF计)和水(H<sub>2</sub>O)，应按照表2规定从每批产品中进行抽样，取样应当符合GB/T 6681中的相关规定，确保所取得样品的代表性。

表2 瓶装超纯三氟化氮产品抽样表

每批气瓶数	最少抽样气瓶数
1	1
2~8	2
9~15	3
16~25	5
>25	8

4.1.3 为保证产品质量的可靠性，对氧+氩(O<sub>2</sub>+Ar)、氮(N<sub>2</sub>)等气相杂质应逐瓶检测。

4.1.4 对于逐瓶检验的产品，当检验结果有一项不符合本标准要求时，应判定不合格；对于抽检的产品指标，当检验结果有一项不符合本标准要求时，应判定该批不合格或者转为逐瓶检测筛选合格产品。

## 4.2 超纯三氟化氮纯度

三氟化氮纯度按式(1)计算：

$$\Phi = 100 - (\Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3 + \Phi_4 + \Phi_5 + \Phi_6 + \Phi_7 + \Phi_8 + \Phi_9) \times 10^{-4} \dots \dots \dots (1)$$

式中：

$\Phi$ ——三氟化氮(NF<sub>3</sub>)纯度的体积分数，10<sup>-2</sup>；

$\Phi_1$ ——四氟化碳(CF<sub>4</sub>)的体积分数，10<sup>-6</sup>；

$\Phi_2$ ——氮(N<sub>2</sub>)的体积分数，10<sup>-6</sup>；

$\Phi_3$ ——氧+氩(O<sub>2</sub>+Ar)的体积分数，10<sup>-6</sup>；

$\Phi_4$ ——一氧化碳(CO)的体积分数，10<sup>-6</sup>；

$\Phi_5$ ——二氧化碳(CO<sub>2</sub>)的体积分数，10<sup>-6</sup>；

$\Phi_6$ ——氧化亚氮(N<sub>2</sub>O)的体积分数，10<sup>-6</sup>；

$\Phi_7$ ——六氟化硫(SF<sub>6</sub>)的体积分数，10<sup>-6</sup>；

$\Phi_8$ ——酸度(以HF计)的体积分数，10<sup>-6</sup>；

$\Phi_9$ ——水(H<sub>2</sub>O)的体积分数，10<sup>-6</sup>。

## 4.3 氧+氩、氮、一氧化碳、二氧化碳、四氟化碳、氧化亚氮、六氟化硫含量的测定

### 4.3.1 仪器

采用配备氮离子化检测器的气相色谱仪(允许使用配备其他等效检测器的气相色谱仪)测定三氟化氮中氧+氩、氮、一氧化碳、二氧化碳、四氟化碳、氧化亚氮、六氟化硫的含量。

以上仪器应当配备气路切割系统，用于切除样品气中绝大部分的三氟化氮。典型的气路切割示意图参见附录A。

### 4.3.2 测定条件

#### 4.3.2.1 仪器检测限

所采用的气相色谱仪对三氟化氮中氧+氩、氮、一氧化碳、二氧化碳、四氟化碳、氧化亚氮、六氟化硫的检测限应分别不大于本标准表1所列相应杂质指标的1/5。

#### 4.3.2.2 色谱柱

预分离柱1:长2.0 m,内径3mm,内装粒度为0.150mm~0.180mm的CST不锈钢色谱柱。色谱柱在180℃通载气活化2h后备用,预分离柱使用温度为50℃。或采用其它等效色谱柱。

预分离柱2:长5.0 m,内径3mm,内装粒度为0.18mm~0.25mm的Porapak Q不锈钢柱。色谱柱在180℃通载气活化2h后备用,预分离柱使用温度为50℃。或采用其它等效色谱柱。

分析柱1:长3.0 m,内径3 mm,内装粒度为0.150mm~0.180mm mm的MS-13X(或5A)分子筛,分子筛预先在马弗炉中于450℃活化3 h,冷至室温后装柱,然后再在仪器上以载气和流速与分析样品时同样的条件于150℃活化2 h,分析柱柱温约50℃。或采用其它等效色谱柱。

分析柱2:长7.0 m,内径3 mm,内装粒度为0.180 mm~0.250 mm的Porapak Q 有机多孔聚合物的不锈钢柱。色谱柱在180℃通载气活化2h后备用,分析柱柱温约50℃。或采用其它等效色谱柱。

#### 4.3.2.3 气体标准样品

所采用的气体标准样品中杂质的含量应当与被测试样中所对应的含量相近,当不具备相应条件时,气体标准样品中氮、氧+氩、一氧化碳、二氧化碳、氧化亚氮、四氟化碳、六氟化硫的含量应约为 $5 \times 10^{-6}$ (体积分数),平衡气为氦气,气体标准样品定值的不确定度应小于10%。

色谱仪的其它测定条件按照相应的仪器说明书执行。

### 4.3.3 测定步骤

#### 4.3.3.1 启动仪器

在确保所采用色谱仪的每路气体气密性的前提下,按仪器说明书开启仪器,待仪器达到测定条件后即可进行测定。

#### 4.3.3.2 测定

用气体标准样品进样,记录气体标准样品中组分的色谱信号。初次测定时,应当确定切割阀开启时间和关闭的适当时间。在切割阀开启的时间内,气路切除样品中的绝大部分乃至全部三氟化氮组分。重复进样至少两次,直至两次平行测定的相对偏差不大于5%,取其平均值。

将超纯三氟化氮样气连接到仪器的进样系统,待仪器稳定后,以测定气体标准样品同样的测定条件进样,记录超纯三氟化氮样品中组分的色谱信号,重复进样至少两次,直至两次平行测定的相对偏差不大于5%,取其平均值。

#### 4.3.3.3 结果处理

以测得样品气中组分的峰面积,按式(2)分别计算三氟化氮中氮、氧+氩、一氧化碳、二氧化碳、氧化亚氮、四氟化碳、六氟化硫的含量。

$$\phi_s = \phi_c \times \frac{A_s}{A_c} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

$\phi_s$ ——三氟化氮样品中组分的含量(体积分数);

$\phi_c$ ——气体标准样品中相应组分的含量(体积分数);

$A_s$ ——三氟化氮样品中相应组分的峰面积；

$A_c$ ——气体标准样品中相应组分的峰面积。

#### 4.3.4 结果判定

当两种方法的测定结果有异议时，以氦离子化气相色谱法为仲裁方法。

#### 4.4 酸度(以 HF 计)的测定

酸度(以 HF 计)测定方法应符合附录 B 的规定。

#### 4.5 水分含量的测定

按 GB/T 5832.3 的规定执行，允许采用其它等效方法测定。当测定结果有异议，以 GB/T 5832.3 规定的方法为仲裁方法。

### 5 包装、标志、贮运及安全

5.1 超纯三氟化氮的化学性质和部分物理参数参见 GB/T 21287-2007 中附录 D。

5.2 生产厂可根据用户需要选用相应容积的超纯三氟化氮气瓶，目前常规使用的气瓶类型有单瓶、瓶组、Y 瓶和管束式集装箱，均应符合 GB/T 5099、TSG R0006 等相关规定。

5.3 超纯三氟化氮气瓶阀门应选用专用阀门，采用 316L 不锈钢或其它等效材料制造，阀门的泄漏率应不大于  $1 \times 10^{-7} \text{Pa} \cdot \text{L/s}$ 。气瓶应经过内表面处理，且符合 TSG R0006 要求，气瓶内表面粗糙度 (Ra) 应不大于  $0.4 \mu\text{m}$  并满足本标准对水分的要求。依据 TSG R0006，超纯三氟化氮气瓶定期检验周期为 8 年。

5.4 超纯三氟化氮气瓶颜色标志及字样应符合 GB/T 7144 的相关规定，运输包装标志应符合 GB 190 的相关规定。

5.5 超纯三氟化氮气瓶的充装应符合 GB/T 14194、TSG R0006 的相关规定。气瓶公称压力为 12.5 MPa 时，充装量应不大于 0.55 kg/L。返厂气瓶的余压不应低于 0.5 MPa。

5.6 气瓶在出厂前应在瓶阀出口加装带螺纹的不锈钢堵头，同时对阀门全部塑封，防止阀门的污染和泄漏。

5.7 每批出厂的超纯三氟化氮产品应附有质量合格证，其内容应至少包括以下内容：

- a) 产品名称；
- b) 生产厂名称；
- c) 批号、气瓶编号、净重；
- d) 生产日期和执行标准编号；
- e) 分析结果。

5.8 超纯三氟化氮的保质期为两年，以质量检验日期开始计算。

### 6 安全警示

6.1 超纯三氟化氮是一种有微弱气味，具有毒性的气体。人吸入一定量后能引起高铁血红蛋白症，造成肝、肾、脾肿大。在工作场所允许的最高浓度为  $10 \times 10^{-6}$  (体积分数)。因此，使用时应有防止环境污



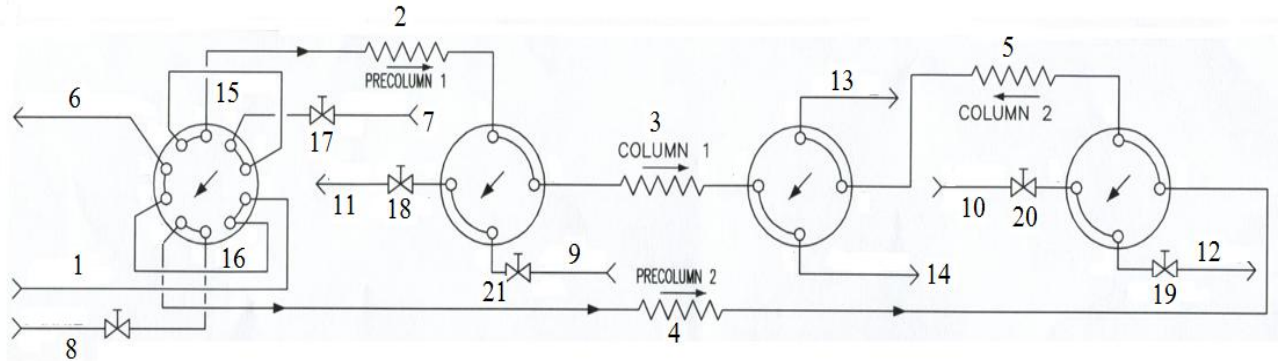
染的防护措施。

6.2 超纯三氟化氮气体常温下较稳定，随着温度的增高其活性亦增加，当温度升至 250℃~350℃时，成为强氧化剂。因此在使用场地应严禁有明火、热源及易燃易爆物品。

CCGA

附录 A  
 (资料性附录)  
 切割气路流程示意图

图A.1给出了测定三氟化氮中氮、氧+氩、四氟化碳、氧化亚氮、一氧化碳、二氧化碳、六氟化硫时所采用的一种气路切割装置的参考气路流程示意图。



说明:

- 1——样品气进口;
- 2——预柱1 (CST柱);
- 3——分子筛分析色谱柱;
- 4——预柱2 (Porapak Q色谱柱);
- 5——Porapak Q色谱柱;
- 6——样品气出口;
- 7、8、9、10——色谱载气入口;
- 11、12、13——色谱载气入口;
- 14——气体进检测器入口;
- 15、16——样品定量环;
- 17、18、19、20、21——针型阀。

图A.1 气路切割装置流程示意图

附 录 B  
(规范性附录)  
酸度 (以 HF 计) 的测定

### B.1 原理

将试样气体通入吸收瓶中, 其酸和酸性物质被水吸收, 以溴甲酚紫为指示剂, 用氢氧化钠标准溶液滴定被吸收的酸至终点, 从而测定出试样的总酸度(以HF计)。

### B.2 试剂和溶液

酸度 (以HF计) 的测定的试剂和溶液包括以下内容:

- 0.005 mol/L 的氢氧化钠标准溶液, 由 0.1 mol/L 标准溶液稀释制取;
- 溴甲酚紫 0.1% 乙醇(20%)溶液;
- 无水乙醇, 分析纯。

### B.3 仪器与设备

酸度 (以HF计) 的测定的仪器与设备包括以下内容:

- 微量滴定管 1 mL, 分度值为 0.01 mL 或 0.005 mL;
- 质量流量计。

### B.4 测定步骤

超纯三氟化氮中酸分的吸收装置示意图参见图B.1。吸收瓶均为100 mL磨口封盖的锥形瓶, 吸收瓶内分别装入60 mL高纯水, 通气量20 L 左右, 由质量流量计计量。通气完毕, 分别在样品吸收瓶的溶液中与空白背景瓶的溶液中, 加入3~4滴指示剂(溴甲酚紫0.1% 乙醇(20%)溶液), 用0.005 mol/L氢氧化钠标准溶液滴定, 溶液由黄色变为紫色为终点。

### B.5 结果处理

按式 (B.1) 计算出样品中的总酸度:

$$\Phi = \frac{22.4 \times F \times (V - V_0) \times 760 \times T \times 10^3}{\text{气体吸收量} \times 273 \times P} \dots \dots \dots \text{(B.1)}$$

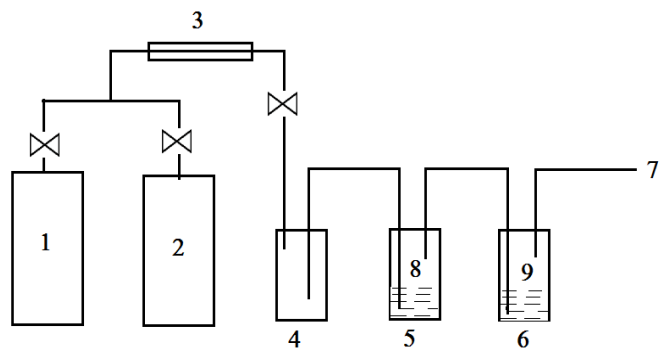
式中:

- $\Phi$ ——样品中的总酸度(体积分数),  $10^{-6}$ ;
- $V$ ——样品吸收瓶溶液消耗氢氧化钠标准溶液的体积, mL;
- $V_0$ ——空白背景瓶溶液消耗氢氧化钠标准溶液的体积, mL;
- $F$ ——NaOH标准溶液的浓度, mol/L;
- 760——标准大气压, mmHg;

气体吸收量——气体样品的取样量, L;

$P$ ——校正压力, mmHg;

$T$ ——校正温度, K。



说明:

1 ——氮气钢瓶;

2 ——三氟化氮瓶;

3 ——质量流量计;

4 ——缓冲瓶;

5 ——样品吸收瓶;

6 ——空白背景瓶;

7 ——去尾气吸收装置;

8、9 ——NaOH 吸收溶液。

图B.1 酸分吸收装置示意图

参 考 文 献

[1]GB/T 21287-2007 电子工业用气体 三氟化氮

---

CCGA