

# 拉曼光谱在线检测三氟化硼气体中的其他气体含量

冯文凤 杜晓娟 张文丽 王欣 刘晓晓  
多氟多新材料股份有限公司 河南 焦作 454191

**摘要:** 三氟化硼是半导体掺杂、有机合成等领域的重要电子特气,其纯度直接影响工艺稳定性和产品质量。本文针对三氟化硼气体中微量杂质气体(氧气、氮气、一氧化碳、二氧化碳、四氟化硅等)的在线检测需求,研究基于拉曼光谱的分析方法。通过搭建气体拉曼光谱检测系统,优化光谱采集参数,建立特征峰强度与气体浓度的定量校准模型。实验结果表明,该方法可实现多种杂质气体的同步检测,检测限可达体积分数 $10^{-6}$ 量级,为三氟化硼气体质量控制提供了一种快速、无损的在线检测手段。

**关键词:** 拉曼光谱;三氟化硼;在线检测;气体分析;微量杂质

**引言:** 三氟化硼( $\text{BF}_3$ )是微电子、光电子及核工业领域的关键电子特气,其纯度要求极高。微量杂质(如 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{SiF}_4$ 等)的存在会严重影响半导体掺杂均匀性及器件性能。传统检测方法如气相色谱法需采样离线分析,耗时长、无法实时反馈。拉曼光谱技术具有无需样品预处理、非接触、多组分同时检测的优势,适用于气体在线监测。本文基于拉曼光谱原理,研究 $\text{BF}_3$ 气体中多种杂质气体的在线检测方法,建立定量分析模型,为电子特气生产过程的气体质量控制提供技术支持。

## 1 拉曼光谱检测原理及系统设计

### 1.1 拉曼散射基本原理

拉曼散射是光子与分子非弹性碰撞产生能量交换的现象。入射光子部分能量传给分子,使其振动或转动能级跃迁,散射光频率位移形成拉曼光谱。拉曼位移与分子振动模式对应,是物质定性分析“指纹”。气体样品拉曼散射截面小,但优化光路和信号采集系统可实现痕量气体高灵敏度检测。拉曼光谱无需标记、无损、不受水分子干扰,适合 $\text{BF}_3$ 等腐蚀性气体在线分析。其散射强度与分子浓度成正比,为定量分析提供依据。 $\text{BF}_3$ 分子有特定拉曼活性振动模式,杂质气体也有特征拉曼位移,可多组分同时检测。

### 1.2 在线检测系统搭建

系统由激光光源、气体样品池、光谱采集单元和数据处理模块构成。激光光源用532nm波长半导体泵浦固体激光器,功率500mW,该波长拉曼散射截面大、荧光干扰小。激光经处理聚焦于样品池中心,样品池耐腐蚀,有进出口和光学窗口,光程可延长提高灵敏度。光谱采集单元用透射式光栅光谱仪和CCD探测器,分辨率高、范围广。数据处理模块负责光谱预处理、峰位识别和浓度反演。系统集成温压传感器,光路采用背向散射

收集模式减小窗口污染影响<sup>[1]</sup>。

### 1.3 光谱数据处理方法

原始拉曼光谱有荧光背景和随机噪声,需预处理。基线校正用自适应迭代重加权惩罚最小二乘法,无需人工设定参数,适应不同基线变化。平滑去噪用Savitzky-Golay卷积平滑滤波,能保留特征峰形并降低高频噪声。峰位识别用二阶导数法结合标准谱库匹配,避免人为误差。定量分析用内标法或外标法,内标法以 $\text{BF}_3$ 拉曼峰为参比,外标法建立校准曲线。多组分重叠峰用多元校正方法解析,数据处理算法集成于上位机软件,可实时计算显示。

## 2 三氟化硼及杂质气体的拉曼光谱特征

### 2.1 $\text{BF}_3$ 的拉曼光谱特征

$\text{BF}_3$ 分子为平面三角形结构( $D_{3h}$ 点群),具有四个基频振动模式:对称伸缩振动( $\nu_1, A_1'$ )、面外弯曲振动( $\nu_2, A_2''$ )、反对称伸缩振动( $\nu_3, E'$ )和面内弯曲振动( $\nu_4, E'$ )。其中, $\nu_1$ 和 $\nu_2$ 为拉曼活性模式。实验测得 $\text{BF}_3$ 的拉曼光谱主要特征峰位于 $888\text{cm}^{-1}$ ( $\nu_1$ ,最强)和 $480\text{cm}^{-1}$ ( $\nu_2$ ,较弱)。 $888\text{cm}^{-1}$ 峰的拉曼散射截面最大,强度最高,是定量分析的最佳选择。该峰半高宽约 $8\text{-}10\text{cm}^{-1}$ ,与仪器分辨率有关。在气体压力为1 atm、积分时间10秒条件下, $888\text{cm}^{-1}$ 峰的信噪比可达100:1以上。需要注意的是, $\text{BF}_3$ 易与水反应生成HF和硼酸,因此样品池和管路必须严格干燥,避免光谱中出现HF(约 $3962\text{cm}^{-1}$ )或水的拉曼峰干扰。 $\text{BF}_3$ 在较高压力下可能发生缔合,但本研究的检测条件(压力 $\leq 2$  atm)下可视为理想气体,拉曼强度与浓度保持线性关系。

### 2.2 主要杂质气体的特征峰

$\text{BF}_3$ 生产过程中可能存在的杂质气体包括氧气、氮气、一氧化碳、二氧化碳、四氟化硅、氟化氢等,各杂

质具有特征拉曼位移。 $O_2$ 的拉曼峰位于 $1556\text{cm}^{-1}$ ，对应O-O伸缩振动，峰形尖锐，强度适中，检测限可达体积分数 $5\times 10^{-6}$ 。 $N_2$ 的特征峰位于 $2331\text{cm}^{-1}$ ，是 $N\equiv N$ 伸缩振动，散射截面较大，易于检测。 $CO$ 的拉曼位移为 $2143\text{cm}^{-1}$ ，强度较 $N_2$ 弱，但与 $BF_3$ 及其他气体无重叠干扰。 $CO_2$ 的费米共振双峰位于 $1286\text{cm}^{-1}$ 和 $1388\text{cm}^{-1}$ ，其中 $1388\text{cm}^{-1}$ 峰强度较高，是检测 $CO_2$ 的首选。 $SiF_4$ 是 $BF_3$ 中常见的含硅杂质，其拉曼特征峰位于约 $800\text{cm}^{-1}$ ，与 $BF_3$ 的 $888\text{cm}^{-1}$ 峰接近但可分辨，需采用曲线拟合方法分离。 $HF$ 的特征峰位于 $3962\text{cm}^{-1}$ ，远离其他气体的拉曼位移范围，检测选择性好。上述杂质气体的特征峰均位于 $200\text{-}2500\text{cm}^{-1}$ 范围内，与 $BF_3$ 的特征峰无严重重叠，可满足多组分同时检测的需求。

### 2.3 谱峰干扰与分辨策略

在实际样品检测中，各组分拉曼峰可能因峰位接近而产生重叠干扰。 $BF_3$ 的 $888\text{cm}^{-1}$ 峰与 $SiF_4$ 的约 $800\text{cm}^{-1}$ 峰相距约 $88\text{cm}^{-1}$ ，在本系统 $2\text{cm}^{-1}$ 分辨率下可部分分辨，但当 $SiF_4$ 浓度极低时，其弱峰可能被 $BF_3$ 强峰的拖尾掩盖。解决策略是采用Voigt函数或伪Voigt函数进行多峰拟合，将复合光谱分解为各组分单峰，再根据拟合峰面积计算浓度。对于 $BF_3$ 自身峰形的不对称性，可引入非对称参数优化拟合效果<sup>[2]</sup>。 $CO_2$ 的 $1286\text{cm}^{-1}$ 和 $1388\text{cm}^{-1}$ 双峰与 $BF_3$ 其他振动模式无重叠，定量较为直接。 $CO$ 的 $2143\text{cm}^{-1}$ 与 $N_2$ 的 $2331\text{cm}^{-1}$ 相距较远，互不干扰。另外，光谱仪的光学分辨率直接影响谱峰分辨能力，适当提高分辨率（至 $1\text{cm}^{-1}$ ）可改善重叠峰的分辨效果，但会降低信噪比，需在分辨率和灵敏度之间权衡。本系统通过优化狭缝宽度和光栅刻线数，在 $2\text{cm}^{-1}$ 分辨率下可实现各杂质峰的有效识别，配合多元校正算法进一步提高抗干扰能力。

## 3 定量分析模型建立

### 3.1 标准气体配制与实验条件

为建立定量校准模型，需配制一系列不同浓度的 $BF_3$ 混合气体标准样品。采用质量流量计动态配气法，以高纯氮气为平衡气，分别配制含 $O_2$ 、 $N_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 、 $SiF_4$ 的 $BF_3$ 混合气体，杂质气体浓度范围为体积分数 $5\times 10^{-6}$ 至 $1000\times 10^{-6}$ 。 $BF_3$ 母气纯度 $\geq 99.99\%$ ，杂质气体标准气浓度经气相色谱法验证。实验条件设定：激光功率 $500\text{mW}$ ，积分时间 $30\text{s}$ ，光谱累加次数 $3$ 次，气体压力 $1\text{atm}$ ，温度 $25^\circ\text{C}$ 。每次测量前用高纯氮气吹扫样品池 $10$ 分钟，确保无残留干扰。采集各浓度点的拉曼光谱，每个浓度点重复测量 $5$ 次，取平均值用于模型建立。实验过程中需特别注意 $BF_3$ 的腐蚀性和吸湿性，所有管路采用 $316\text{L}$ 不锈钢材质，样品池出口连接碱液吸收装置，防止

$BF_3$ 排放到环境中。同时监测样品池内的温度和压力变化，用于浓度校正。

### 3.2 定量校准曲线建立

采用内标法建立定量校准曲线，以 $BF_3$ 的 $888\text{cm}^{-1}$ 拉曼峰为内标参比。内标法的优势在于可自动补偿激光功率波动、光路对准偏差和样品池污染等因素引起的信号强度变化。设杂质气体 $i$ 的拉曼峰强度为 $I_i$ ， $BF_3$ 内标峰强度为 $I_{BF_3}$ ，则相对强度 $R_i = I_i / I_{BF_3}$ 与杂质气体浓度 $C_i$ 呈线性关系： $R_i = k_i \cdot C_i + b_i$ 。对每个浓度点计算相对强度平均值和标准偏差，采用最小二乘法线性拟合得到斜率 $k_i$ （灵敏度）和截距 $b_i$ （背景）。实验结果表明，各杂质气体的相对强度与浓度在 $5\times 10^{-6}$ 至 $1000\times 10^{-6}$ 范围内线性良好，相关系数 $R^2$ 均大于 $0.995$ 。 $O_2$ 的灵敏度约为 $1.2\times 10^{-4}$ （每 $10^{-6}$ 浓度对应的相对强度）， $N_2$ 约为 $1.5\times 10^{-4}$ ， $CO$ 约为 $0.9\times 10^{-4}$ ， $CO_2$ 约为 $2.0\times 10^{-4}$ ， $SiF_4$ 约为 $0.7\times 10^{-4}$ 。检测限定义为信噪比等于 $3$ 对应的浓度，计算得各杂质检测限为 $3\text{-}8\times 10^{-6}$ ，满足 $BF_3$ 气体纯度检测要求。

### 3.3 方法验证与误差分析

为验证定量方法的准确性和精密度，配制验证浓度点（ $50\times 10^{-6}$ 、 $200\times 10^{-6}$ 、 $500\times 10^{-6}$ ）的混合气体进行测定。每个浓度点重复测量 $10$ 次，计算相对标准偏差和相对误差。结果显示，各杂质气体的相对标准偏差在 $2.1\%\text{-}4.3\%$ 之间，表明方法精密度良好；相对误差绝对值在 $-3.2\%\text{至}4.5\%$ 之间，表明方法准确度可接受。误差主要来源于：配气误差（质量流量计精度 $\pm 1\%$ ）、光谱噪声（随机误差）、基线校正误差（系统性误差）和温度压力波动（环境因素）。其中，光谱噪声是主要误差来源，通过增加积分时间和累加次数可有效降低。对于较低浓度（ $< 20\times 10^{-6}$ ），测量误差相对较大，建议采用更长的积分时间（ $60\text{-}120\text{s}$ ）提高信噪比。与传统气相色谱法对比，拉曼光谱法在 $10\times 10^{-6}$ 以上的浓度范围内与色谱法结果偏差在 $\pm 5\%$ 以内，方法等效性良好。回收率实验结果表明，各杂质气体的加标回收率为 $94\%\text{-}106\%$ ，满足气相色谱法的质量控制要求<sup>[3]</sup>。

## 4 在线检测应用与效果分析

### 4.1 在线检测流程设计

基于上述研究成果，设计了 $BF_3$ 气体在线检测流程。系统安装于 $BF_3$ 纯化装置出口管路旁路，气体经减压阀调压至 $1\text{atm}$ 后以 $0.5\text{L}/\text{min}$ 流量连续通过样品池，确保池内气体实时更新。检测过程自动化：上位机软件每 $5$ 分钟自动采集一次光谱（积分时间 $30\text{s}$ ，累加 $3$ 次），自动进行基线校正、峰位识别和浓度计算。当检测到某杂质浓度超过预设阈值（如 $10\times 10^{-6}$ ）时，系统发出报警信号，并自

动记录超标数据。检测结果实时显示于监控界面，并存储于数据库中，便于追溯查询。系统还预留了与DCS系统的通信接口，可将浓度数据上传至中央控制室，实现生产过程的闭环控制。考虑到BF<sub>3</sub>的腐蚀性，系统设计了自动吹扫功能：每次检测结束后，自动用高纯氮气吹扫光路窗口10秒，防止腐蚀性气体长期滞留对窗口造成损伤。窗口采用蓝宝石材质，具有良好的耐腐蚀性和透光性。连续运行测试表明，系统可在无人值守条件下稳定运行72小时以上。

#### 4.2 典型样品检测结果

采用本系统对某电子气体生产企业BF<sub>3</sub>纯化产品进行在线检测，连续监测24小时，共获得288组有效数据。检测结果显示，BF<sub>3</sub>产品中主要杂质为O<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>，浓度波动范围为8-15×10<sup>-6</sup>和5-12×10<sup>-6</sup>；CO和CO<sub>2</sub>浓度较低，均小于5×10<sup>-6</sup>；SiF<sub>4</sub>未检出（低于检测限3×10<sup>-6</sup>）。杂质浓度随时间呈一定波动，与纯化器的再生周期有关。与离线气相色谱法对比，两种方法在12个时间点的检测结果相对偏差均小于±6%，验证了拉曼光谱在线检测的可靠性。检测过程中，系统运行稳定，未出现光路污染或信号衰减现象。实测光谱中BF<sub>3</sub>的888cm<sup>-1</sup>峰强度保持稳定，相对标准偏差为2.3%，表明光路对准和激光功率控制良好。杂质峰虽弱但清晰可辨，与背景噪声有明显区分。值得注意的是，某批次样品检测中出现了约0.5×10<sup>-6</sup>的HF特征峰（3962cm<sup>-1</sup>），提示管路可能存在微量水分污染，及时采取了干燥处理措施。

#### 4.3 方法优势与局限性分析

拉曼光谱在线检测技术具有显著优势：无需样品预处理，避免采样污染和损失；可多组分同时检测，效率高；非接触式测量，不消耗样品，适用于腐蚀性气体；

响应速度快，可实现实时监控。然而，该方法也存在局限性：检测灵敏度受限于拉曼散射截面，对体积分数低于1×10<sup>-6</sup>的痕量杂质检测能力不足；光谱仪和CCD探测器成本较高；定量分析依赖标准气体校准；样品池窗口污染是长期运行的潜在问题，需定期维护<sup>[4]</sup>。针对灵敏度不足，可采用表面增强拉曼散射或腔增强拉曼光谱技术降低检测限；针对窗口污染，可设计气体动力学防护窗口，利用惰性气体吹扫形成气幕隔离。总体而言，拉曼光谱在线检测方法在10<sup>-6</sup>量级杂质检测方面具有独特的应用价值。

#### 结束语

本文研究了基于拉曼光谱的BF<sub>3</sub>气体杂质在线检测方法，搭建了检测系统，明确了BF<sub>3</sub>及主要杂质的特征拉曼位移，建立了定量校准模型。实验结果表明，该方法检测限可达10<sup>-6</sup>量级，精密度和准确度良好，实现了多种杂质气体的同步、快速、无损检测，验证了方法的可靠性和稳定性。该技术为BF<sub>3</sub>等电子特气的质量控制提供了新手段，对提升半导体材料纯度具有重要意义。未来可进一步研究超低浓度杂质的拉曼检测方法，拓展其应用领域。

#### 参考文献

- [1]宋逸凡,仰青颖,陈胜坦,等.偏振拉曼光谱测量大气中的痕量氢气[J].分析化学,2026,54(1):92-99.
- [2]赵迎,李晓鹏,崔飞鹏,等.物距对拉曼光谱强度的影响研究[J].光谱学与光谱分析,2025,45(z1):640-649.
- [3]任倩倩,吴高胜,杨军,等.基于非线性规划的三氟化硼-11分离工艺优化[J].化工进展,2025,44(10):5599-5608.
- [4]王富德.在线分析检测三氟化硼方案的设计[J].低温与特气, 2025, 43(3): 39-43.