

ICS 71.100.20
G 86



中华人民共和国国家标准

GB/T 15909—2009
代替 GB/T 15909—1995

电子工业用气体 硅烷(SiH₄)

Gas for electronic industry—Silane

2009-10-30 发布

2010-05-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准代替 GB/T 15909—1995《电子工业用气体 硅烷》。

本标准与 GB/T 15909—1995 相比主要变化如下：

- 修改规范性引用文件(GB/T 15909—1995 的第 2 章,本版的第 2 章)；
- 修改技术指标内容:增加一类产品纯度和杂质含量,用 Cl^- 表示氯化物总量(GB/T 15909—1995 的 3.1,本版的 3.1)；
- 修改电性能规格(GB/T 15909—1995 的 3.2,本版的 3.3)；
- 增加硅烷的采样安全要求(见 4.1.2)；
- 增加对硅烷尾气处理的要求(见 4.3)；
- 修改一氧化碳、二氧化碳、氧和氮含量的测定(GB/T 15909—1995 的 4.2、4.6,本版的 4.4)；
- 修改测定氯化物含量所用试剂和溶液的内容(GB/T 15909—1995 的 4.3.4,本版的 4.5.4)；
- 修改测定氯化物含量结果处理公式(GB/T 15909—1995 的 4.3.6,本版的 4.5.6)；
- 增加其他方法测定氯化物含量(见 4.5.7)；
- 修改烃($\text{C}_1 \sim \text{C}_3$)含量的测定(GB/T 15909—1995 的 4.4,本版的 4.6)；
- 增加其他方法测定氢含量(见 4.7.6)；
- 增加其他方法测定水含量(见 4.8)；
- 增加微量甲硅醚,乙硅烷和甲基硅烷含量的测定(见 4.9)；
- 增加金属离子含量的测定(见 4.10)；
- 修改标志、包装、贮运及安全(GB/T 15909—1995 的第 5 章,本版的第 5 章)。

本标准由全国半导体设备和材料标准化技术委员会提出。

本标准由全国半导体设备和材料标准化技术委员会气体分会归口。

本标准起草单位:浙江大学材化学院半导体材料研究所、西南化工研究设计院。

本标准主要起草人:余京松、周鹏云。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 15909—1995。

电子工业用气体 硅烷(SiH₄)

1 范围

本标准规定了硅烷气体的技术要求、试验方法以及包装、标志、贮运及安全。

本标准适用于电子工业中多晶硅和单晶硅外延淀积、二氧化硅的低温化学汽相淀积、非晶硅薄膜淀积等。

分子式:SiH₄。

相对分子质量:32.117(按 2005 年国际相对原子质量)。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB 190—2009 危险货物包装标志

GB/T 3723 工业用化学产品采样安全通则

GB 5099 钢质无缝气瓶

GB/T 5832.1 气体中湿度的测定 电解法

GB 7144 气瓶颜色标志

GB/T 8984 气体中一氧化碳、二氧化碳和碳氢化合物的测定 气相色谱法

GB 11640 铝合金无缝气瓶

GB 14193 液化气体气瓶充装规定

气瓶安全监察规程

压力容器安全技术监察规程

3 技术要求

3.1 技术指标

硅烷的质量应符合表 1 的要求。重金属含量符合表 2 的要求。

表 1 技术指标

| 项 目 | | 指 标 | |
|--|---|--------|-------|
| | | | |
| 硅烷(SiH ₄)纯度(摩尔分数)/10 ⁻² | ≥ | 99.994 | 99.95 |
| 一氧化碳(CO)和二氧化碳(CO ₂)总含量(摩尔分数)/10 ⁻⁶ | < | 0.2 | 5 |
| 氯化物总量(摩尔分数)(包括氯硅烷, HCl 等可离子化的氯化物, 用 Cl ⁻ 表示)/10 ⁻⁶ | < | 1 | 5 |
| 烃(C ₁ ~C ₃)含量(摩尔分数)/10 ⁻⁶ | < | 0.2 | 10 |
| 氢(H ₂)含量(摩尔分数)/10 ⁻⁶ | < | 50 | 400 |
| 氮(N ₂)含量(摩尔分数)/10 ⁻⁶ | < | 1 | 5 |
| 氧(氧)含量(摩尔分数)/10 ⁻⁶ | < | 1 | 1 |
| 水(H ₂ O)含量(摩尔分数)/10 ⁻⁶ | < | 1 | 2 |

表 1 (续)

| 项 目 | 指 标 | |
|-------------------------------|------------------------------|---------------|
| | 甲硅醚含量(摩尔分数)/10 ⁻⁶ | < |
| 甲基硅烷含量(摩尔分数)/10 ⁻⁶ | ≤ | 1 — |
| 乙硅烷含量(摩尔分数)/10 ⁻⁶ | < | 1 — |
| 杂质总含量(体积分数)/10 ⁻⁶ | ≤ | 57.4 428 |
| 颗粒 | | 供需双方商定 供需双方商定 |

表 2 重金属技术指标

| 重金属含量,(每 10 ⁹ 个硅原子中含有杂质的原子数) | 溶解层 |
|---|-------|
| 铝(Al) | < 0.2 |
| 锑(Sb) | < 0.2 |
| 砷(As) | < 0.2 |
| 硼(B) | < 0.2 |
| 镓(Ga) | < 0.2 |
| 磷(P) | < 0.2 |
| 铬(Cr)+铜(Cu)+铁(Fe)+镍(Ni)+锌(Zn) | < 1.0 |

3.2 多晶硅或二氧化硅用途不规定氮含量。

3.3 电性能规格

电性能规格应符合表 3 的要求。

表 3 电性能规格

| 项 目 | 99.95×10 ⁻² (摩尔分数) | 99.994×10 ⁻² (摩尔分数) |
|------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| 电阻率(N型)/(Ω·cm) > | 1 000 | 2 000 |

电阻率的测定方式由供方与用户商定。

4 试验方法

4.1 抽样、判定和复验

4.1.1 硅烷产品应逐一检验并验收。当检验结果有任何一项指标不符合本标准技术要求时,则判该批产品不合格。生产企业应确保每一包装硅烷产品符合本标准技术要求。

4.1.2 硅烷采样安全应符合 GB/T 3723 的相关规定。

4.2 硅烷纯度

硅烷纯度按式(1)计算,对于多晶硅或二氧化硅用途,不计入 φ₅(氮含量)。

$$\phi = 100 - (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6 + \phi_7 + \phi_8 + \phi_9 + \phi_{10}) \times 10^{-4} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- φ——硅烷纯度(摩尔分数)/10⁻²;
- φ₁——一氧化碳和二氧化碳含量(摩尔分数)/10⁻⁶;
- φ₂——氯化物总量(摩尔分数)/10⁻⁶;
- φ₃——烃(C₁~C₃)含量(摩尔分数)/10⁻⁶;
- φ₄——氢含量(摩尔分数)/10⁻⁶;

- ϕ_5 ——氮含量(摩尔分数)/ 10^{-6} ;
 ϕ_6 ——氧(氩)含量(摩尔分数)/ 10^{-6} ;
 ϕ_7 ——水含量(摩尔分数)/ 10^{-6} ;
 ϕ_8 ——甲硅醚含量(摩尔分数)/ 10^{-6} ;
 ϕ_9 ——甲基硅烷含量(摩尔分数)/ 10^{-6} ;
 ϕ_{10} ——乙硅烷含量(摩尔分数)/ 10^{-6} 。

4.3 测定硅烷中的杂质含量时,应有硅烷尾气处理措施,以防止硅烷对环境的污染。

4.4 一氧化碳和二氧化碳、氮和氧(氩)含量的测定

4.4.1 仪器

采用带有氮放电离子化检测器的气相色谱仪。

检测限: 0.03×10^{-6} (摩尔分数)。

4.4.2 参考测定条件

色谱柱:长约 6.5 m,内径约 3 mm 的不锈钢管,内装 HAYESEPP D60/80,或其他等效色谱柱。

载气:高纯氮,流量参照相应的仪器说明书。

其他条件:载气净化器温度、色谱柱温度、检测器温度、样气流量等其他条件参考仪器说明书。

4.4.3 气体标准样品

气体标准样品中的组分含量(体积分数)为 5×10^{-6} ,平衡气为氮。

4.4.4 操作步骤

开启仪器至稳定后按仪器说明书的操作步骤完成样品分析。

平行测定气体标准样品和样品气至少两次,记录色谱响应值,直至相邻两次测定的相对偏差不大于 5×10^{-2} ,取其平均值。出峰顺序是氮、氧(氩)、一氧化碳、甲烷和二氧化碳。

4.4.5 结果计算

采用峰面积(或峰高)定量,用外标法计算结果。

硅烷中一氧化碳和二氧化碳、氮和氧(氩)的含量按式(2)计算:

$$\phi_i = \frac{A_i(h_i)}{A_s(h_s)} \times \phi_s \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

ϕ_i ——样品中被测组分含量(摩尔分数), 10^{-6} ;

ϕ_s ——标样中被测组分含量(摩尔分数), 10^{-6} ;

$h_i(A_i)$ ——样品气中被测组分的峰高(峰面积),单位为毫米(平方毫米)[mm(mm²)];

$h_s(A_s)$ ——标样中被测组分的峰高(峰面积),单位为毫米(平方毫米)[mm(mm²)]。

4.4.6 允许采用其他等效的方法测定硅烷中一氧化碳和二氧化碳、氮和氧(氩)含量。当测定结果有异议时,以本标准规定的方法为仲裁方法。

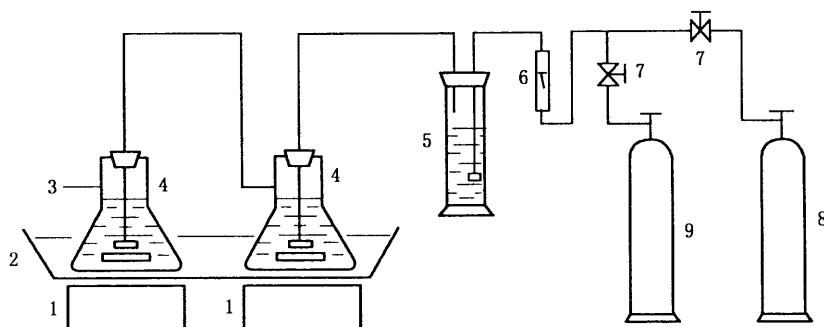
4.5 氯化物总量的测定

4.5.1 方法

采用滴定硅烷水解物的方法测定样品中氯化物总量。本方法检测极限: 0.5×10^{-6} (摩尔分数)。

4.5.2 取样装置

取样装置如图 1 所示。硅烷易自燃,取样装置必须密封,在注入硅烷前应用氮气彻底吹洗。



- 1—磁力搅拌器；
 2—水浴；
 3—出口；
 4—锥形瓶(2 000 mL)；
 5—洗气瓶(125 mL)；
 6—流量计；
 7—压力调节器；
 8—硅烷气瓶；
 9—高纯氮气瓶。

图 1 氯化物总量测定装置

4.5.3 仪器、材料

微量滴定量,分度值为 0.01 mL 或 0.02 mL。

其他实验室常规仪器、材料,如三角瓶(250 mL)、滴定管架、各种夹子、支架、橡皮管、橡胶塞等。

4.5.4 试剂、溶液

氢氧化钾:分析纯, 15×10^{-2} 溶液(15 g KOH 溶于 100 mL 去离子水中)；

氯化钠:分析纯；

硝酸汞:分析纯, 0.001 mol/L ~ 0.005 mol/L 标准溶液,用 5.0 mL 氯化钠溶液(精确称量约 0.165 μg NaCl,溶解到 100 mL 去离子水中)标定；

硝酸:分析纯, 0.2 mol/L 溶液；

去离子水；

指示液:把 5 g 二苯巴脲和 0.5 g 溴酚蓝溶于 750 mL 乙醇,再加入 250 mL 去离子水制备成指示剂溶液。

4.5.5 操作步骤

4.5.5.1 在锥形瓶(4)中注入 1 700 mL 15×10^{-2} KOH 溶液。

4.5.5.2 在洗气瓶(5)中注入 75 mL 去离子水。

4.5.5.3 按取样装置图将各部分连接。

4.5.5.4 整个系统用高纯氮气以平缓的流速吹洗约 30 min,将装置中的空气吹除完全。

4.5.5.5 在保持中速搅拌的情况下,以不高于 250 mL/min 流速通入约 30 L 的硅烷(SiH_4)气体。停止通入硅烷。再次用氮气吹洗系统约 30 min,将装置中的硅烷完全吹除、吸收。

4.5.5.6 取出洗气瓶,将瓶内溶液定量转移至 250 mL 锥形瓶中,并用 25 mL 去离子水洗涤 3 次。

4.5.5.7 加入数滴指示剂溶液,以线滴状滴加 0.2 mol/L 的 HNO_3 溶液至刚好使溶液颜色从紫色变成黄色。

4.5.5.8 用标定好的硝酸汞标准溶液进行滴定。

4.5.5.9 用硝酸汞标准溶液滴定 150 mL 去离子水作空白试验。

4.5.5.10 取两次平行测定的平均值为测定结果,其相对偏差不应大于 5×10^{-2} 。

4.5.6 结果处理

氯化物总量按式(3)计算:

$$x = \frac{n_1}{n_2} = \frac{V_2 - V_0}{V_1 - V_0} \times \frac{m \times 60.66\%}{35.453} \times \frac{5}{100} \times \frac{(273.16 + t)}{V_3 \times 273.16} \times 22.4 \times 10^6 \dots\dots\dots(3)$$

式中:

x ——硅烷中氯化物总含量(摩尔分数)(用 Cl^- 表示), 10^{-6} ;

V_0 ——空白滴定耗用硝酸汞标准溶液的量,单位为毫升(mL);

V_1 ——标定用硝酸汞标准溶液的量,单位为毫升(mL);

V_2 ——样品测定用硝酸汞标准溶液的量,单位为毫升(mL);

V_3 ——硅烷样品体积,单位为升(L);

m ——准确称取氯化钠的量,单位为克(g);

t ——室温,单位为摄氏度($^{\circ}\text{C}$)。

4.5.7 允许采用其他等效的方法测定硅烷中氯化物总含量。当测定结果有异议时,以本标准规定的方法为仲裁方法。

4.6 烃($\text{C}_1 \sim \text{C}_3$)的测定

4.6.1 按 GB/T 8984 规定的方法或其他等效的方法测定硅烷中的微量总烃含量。当以上测定结果有异议时,以 GB/T 8984 规定的方法为仲裁方法。

仪器检测限: 0.02×10^{-6} (体积分数)。

4.6.2 气体标准样品

气体标准样品中的组分含量为 10×10^{-6} (体积分数),平衡气为氦。

4.7 氢含量的测定

4.7.1 仪器

用带有热导检测器的气相色谱仪测定硅烷中的氢含量。

检测限: 15×10^{-6} (摩尔分数)。

4.7.2 参考操作条件

色谱柱:内装 5A 分子筛,长约 2.4 m,内径约 4 mm 不锈钢柱,或其他等效色谱柱。

载气:高纯氦,流量参照相应的仪器说明书。

其他条件:载气净化器温度、色谱柱温度、检测器温度、样气流量等其他条件参考仪器说明书。

4.7.3 气体标准样品

分析硅烷中氢含量时,所采用的有证气体标准样品中的杂质含量应当与被测样品中的氢含量相接近。气体标准样品的平衡气为气态氦。

4.7.4 操作步骤

开启仪器至稳定后按仪器说明书的操作步骤完成样品分析。

平行测定气体标准样品和样品气至少两次,记录色谱响应值,直至相邻两次测定的相对偏差不大于 5×10^{-2} ,取其平均值。

4.7.5 结果计算

硅烷中氢杂质含量按式(2)计算。

4.7.6 允许采用其他等效的方法测定硅烷氢含量。当测定结果有异议时,以本标准规定的方法为仲裁方法。

4.8 水含量的测定

按 GB/T 5832.1 执行。在导入硅烷产品前,可用干燥氮气完全吹除仪器系统中的空气。

允许采用其他等效的方法测定电子工业用硅烷气体中水分含量。当测定结果有异议时,以 GB/T 5832.1 规定的方法为仲裁方法。

检测限： 0.2×10^{-6} (摩尔分数)。

4.9 甲硅醚,乙硅烷和甲基硅烷含量的测定

4.9.1 按 GB/T 8984 规定的方法测定硅烷中的微量甲硅醚,乙硅烷和甲基硅烷含量。

色谱柱:长约 14 m 的不锈钢管,内装粒径为 0.25 mm~0.40 mm,28% DC-200DC 的 Chromosorb PAW,或者等效的色谱柱。

仪器检测限： 0.1×10^{-6} (体积分数)。

4.9.2 允许采用其他等效的方法测定。当以上测定结果有异议时,以 GB/T 8984.3 规定的方法为仲裁方法。

4.10 金属离子含量的测定

推荐使用等离子发射光谱-质谱检测仪。检测方法与用户协商。

5 标志、包装、贮运及安全

5.1 硅烷气瓶应符合 GB 5099、GB 11640 的规定,气瓶瓶阀推荐使用 CGA350 或其他等效瓶阀。气瓶颜色标记应符合 GB 7144 的规定。运输时,硅烷气瓶上应附有 GB 190—2009 中第 3 章指定的标志。

5.2 推荐使用进行内表面处理的气瓶,气瓶内表面应满足本标准对于水分和颗粒的要求。

5.3 包装容器上应标明“电子硅烷”字样。

5.4 充装、贮运

5.4.1 硅烷应符合 GB 14193 和《压力容器安全监察规程》(2000 年)的相关规定。

5.4.2 硅烷最高充装压力应低于或等于 8.5 MPa。

5.4.3 硅烷充装量采用直接称量法计量。

5.5 用户返回的硅烷钢瓶的余压不应低于 0.2 MPa。余压不符合要求的气瓶、水压试验后的气瓶以及新气瓶等在充装前应按规定要求进行加热、抽空和置换。

5.6 硅烷气出厂时应附有质量合格证,其内容至少应包括:

- 产品名称,生产厂名称,危险化学品生产许可证编号;
- 生产日期或批号,成品充装量,产品技术指标;
- 本标准标准号及产品等级,检验员号。

5.7 安全要求

5.7.1 硅烷的生产、使用以及贮运应符合《气瓶安全监察规程》(2000 年)、《压力容器安全技术监察规程》(1999 年)等相关规定。

5.7.2 硅烷极易燃,与空气接触时,可能自燃。加热或燃烧时,硅烷分解生成硅和氢气,有着火和爆炸危险。

5.7.3 硅烷是一种强还原性剂,与氧化剂反应。与水缓慢反应。与氢氧化钾溶液和卤素反应。

5.7.4 库房严禁存放强氧化性的气体,如氧、氯等。存放时,硅烷应与其他危险气体、腐蚀性物质隔离。库房应配备良好的灭火器材。不得使用卤素灭火剂。

5.7.5 与硅烷接触时,禁止明火、禁止火花和禁止吸烟。发生着火时,切断气源,如不可能并对周围环境无危险,让火自行燃烧完全。其他情况用干粉,二氧化碳灭火。

5.7.6 硅烷刺激眼睛和呼吸道,液体迅速蒸发可能引起冻伤。冻伤时,用大量水冲洗,不要脱去衣服,用大量水冲洗皮肤或淋浴。

5.7.7 硅烷生产企业应为用户提供安全技术说明书。

中华人民共和国
国家标准
电子工业用气体 硅烷(SiH₄)
GB/T 15909—2009

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

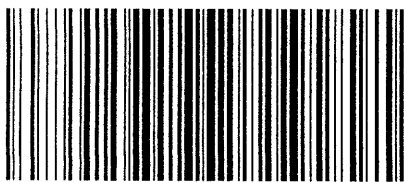
*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 14 千字
2009年12月第一版 2009年12月第一次印刷

*

书号: 155066·1-39317 定价 16.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68533533



GB/T 15909—2009