

中华人民共和国国家标准

GB/T 15909—1995

电子工业用气体 硅烷(SiH₄)

Gas for electronic industry—Silane

1 主题内容与适用范围

本标准规定了电子工业用硅烷气体的技术要求、检验方法、检验规则、包装、标志、运输、贮存和安全要求等。

本标准主要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1991年国际相对原子质量)。

101.3 kPa下的沸点:−112℃。

20℃和101.3 kPa下气体密度:1.342 kg/m³。

−185℃下液体密度:711 kg/m³。

2 引用标准

GB 190 危险货物包装标志

GB/T 3051 无机化工产品中氯化物含量测定的通用方法 汞量法

GB/T 5274 气体分析 校准用混和气体的制备 称量法

GB/T 5832.1 气体中微量水分的测定 电解法

GB 7144 气瓶颜色标记

3 技术要求

3.1 质量指标

硅烷的质量应符合下表的要求。对硅烷中重金属和颗粒的要求由供方与用户商定。

项 目		指 标
纯度,10 ⁻²	≥	99
一氧化碳和二氧化碳(CO+CO ₂),10 ⁻⁶	≤	5
氯化物总量(包括氯硅烷,HCl等可离子化的氯化物),10 ⁻⁶	≤	100
烃(C ₁ ~C ₃),10 ⁻⁶	≤	40
氢(H ₂),10 ⁻⁶	≤	9 000
氮(N ₂),10 ⁻⁶	≤	40
氧(O ₂),10 ⁻⁶	≤	5
水(H ₂ O),10 ⁻⁶	≤	3

国家技术监督局1995-12-20批准

1996-08-01实施

注：① 表中纯度及杂质含量均以摩尔分数表示 mol/mol。

② 多晶硅或二氧化硅用途不规定氮含量。

3.2 电性能规格

电阻率应大于 $100 \Omega \cdot \text{cm}$ (N 型), 电阻率的测定方式由供方与用户商定。

4 检验方法

4.1 纯度

硅烷的纯度用摩尔分数表示, 按式(1)计算, 对于多晶硅或二氧化硅用途, 不计入 X_5 (氮含量)

$$X = 100 - (X_1 + X_2 + X_3 + X_4 + X_5 + X_6 + X_7) \times 10^{-4} \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中: X ——硅烷纯度(摩尔分数), 10^{-2} ;

X_1 ——一氧化碳和二氧化碳($\text{CO} + \text{CO}_2$)含量(摩尔分数), 10^{-6} ;

X_2 ——氯化物总量(摩尔分数), 10^{-6} ;

X_3 ——烃($\text{C}_1 \sim \text{C}_3$)含量(摩尔分数), 10^{-6} ;

X_4 ——氢(H_2)含量(摩尔分数), 10^{-6} ;

X_5 ——氮(N_2)含量(摩尔分数), 10^{-6} ;

X_6 ——氧(O_2)含量(摩尔分数), 10^{-6} ;

X_7 ——水(H_2O)含量(摩尔分数), 10^{-6} 。

4.2 一氧化碳和二氧化碳含量的测定

4.2.1 仪器与方法

采用带有热导检测器或氮离子化检验器的气相色谱仪, 也可采用色质联用仪测定硅烷中的一氧化碳和二氧化碳。

方法检测极限(摩尔分数): 1×10^{-6} 。

4.2.2 操作条件

色谱柱: 内装 P. W. Carbosphere, 长约 2.4 m, 内径约 4 mm 不锈钢柱, 或其他等效色谱柱。

载气: 高纯氮, 流量约 30 mL/min。

进样量: 3~5 mL。

检测器温度: 250°C 。

色谱柱程序升温曲线:

初始温度: 110°C , 保持时间: 4.50 min;

程序升温速率: $5^\circ\text{C}/\text{min}$;

终到温度: 160°C , 保持时间: 6.00 min。

4.2.3 标样: 以氮气为底气, 含一氧化碳和二氧化碳(摩尔分数)各为 $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-6}$, 按 GB/T 5274 配制。

4.2.4 操作步骤

4.2.4.1 用一气体采样阀把硅烷样品注入色谱柱, 测量并记录其保留时间和峰面积(或峰高)。重复进样两次, 其两次平行测定相对偏差不应大于 5%, 取其平均值。洗脱次序为一氧化碳、二氧化碳, 然后反吹硅烷。

4.2.4.2 用测定样品同样的方法注入标样, 记录保留时间和峰面积(或峰高)。重复进样两次, 其两次平行测定相对偏差不应大于 5%, 取其平均值。

4.2.5 结果计算

硅烷中一氧化碳和二氧化碳的含量按式(2)计算:

$$X_i = X_s \cdot \frac{H_i(A_i)}{H_s(A_s)} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中： X_i ——样品中被测组分含量(摩尔分数)， 10^{-6} ；

X_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)， $\text{mm}(\text{mm}^2)$ ；

$H_s(A_s)$ ——标样中被测组分的峰高(峰面积)， $\text{mm}(\text{mm}^2)$ 。

4.3 氯化物总量的测定

4.3.1 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(摩尔分数)： 0.5×10^{-6} 。

4.3.2 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。

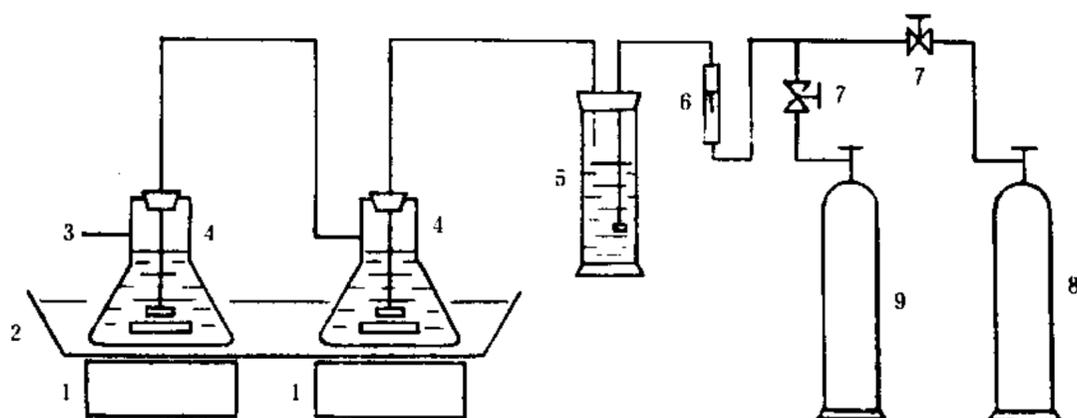


图 1 氯化物总量测定装置

1—磁力搅拌器；2—水浴；3—出气口；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

4.3.3 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。

4.3.4 试剂、溶液

氢氧化钾(GB/T 2306)， 15×10^{-2} 溶液(15 g KOH 溶于 100 mL 去离子水中)。

硝酸汞，0.001~0.005 mol/L 标准溶液，按 GB/T 3051 规定配制、标定。

氯化钠(GB/T 1253)，0.001~0.005 mol/L 标准溶液，按 GB/T 3051 规定配制。

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。

硝酸(GB/T 337)，0.2 mol/L 溶液。

4.3.5 操作步骤

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

4.3.5.2 在洗气瓶(5)中注入 75 mL 去离子水。

4.3.5.3 按取样装置图将各部分连接。

4.3.5.4 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。

4.3.5.5 在保持中速搅拌的情况下，以不高于 250 mL/min 流速通入计算量(按式 3)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。

4.3.5.6 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。

4.3.5.7 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。

4.3.5.8 用硝酸汞标准溶液进行滴定。

4.3.5.9 用硝酸汞标准溶液滴定 150 mL 去离子水作空白试验。

4.3.6 结果处理

氯化物总量按式(3)计算:

$$X = \frac{(V_2 - V_1) \times c \times (273.16 + t)}{1\,000 \times V_3 \times 273.16} \times 22.4 \times 10^6 \dots\dots\dots(3)$$

式中: X ——硅烷中氯化物总含量(摩尔分数), 10^{-6} ;

V_1 ——空白滴定耗用硝酸汞标准溶液的量, mL;

V_2 ——样品溶液滴定耗用硝酸汞标准溶液的量, mL;

V_3 ——硅烷样品体积, L;

c ——硝酸汞标准溶液的浓度, mol/L;

t ——室温, $^{\circ}\text{C}$ 。

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%。

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

4.4.1 仪器与方法

用带有热导检测器的气相色谱仪测定硅烷中的烃(甲烷、乙烷和丙烷)。

本方法检测极限(摩尔分数): 10×10^{-6} 。

4.4.2 测定条件

4.4.2.1 乙烷和丙烷的测定

色谱柱: 内装 PorapakS, 长约 3 m, 内径约 4 mm 不锈钢柱, 或其他等效色谱柱。

载气: 高纯氢, 流量约 30 mL/min。

进样量: 10 mL。

检测器温度: 40°C 。

色谱柱温度: 40°C 。

4.4.2.2 甲烷的测定

色谱柱: 内装 PorapakS, 长约 3 m, 内径约 4 mm 不锈钢柱和內装 5A 分子筛, 长约 3 m、内径约 4 mm 不锈钢柱。或其他等效色谱柱。

载气: 高纯氢, 流量约 30 mL/min。

进样量: 10 mL。

检测器温度: 70°C 。

色谱柱温度: 40°C 。

4.4.3 标样: 按 GB/T 5274 配制, 以高纯氢为底气, 其中甲烷、乙烷、丙烷含量(摩尔分数)各为 $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-6}$ 。

4.4.4 操作步骤

4.4.4.1 使用一气体采样阀把标样注入色谱柱。重复进样两次, 测量其组分峰高(或峰面积), 记录其保留时间。两次平行测定相对偏差不应大于 5%, 取其平均值。

4.4.4.2 按 4.4.4.1 同样的方法注入待测硅烷试样。两次平行测定相对偏差不应大于 5%, 取其平均值。

4.4.5 结果计算

硅烷中烃($\text{C}_1 \sim \text{C}_3$)杂质含量按式(2)计算。

4.5 氢含量的测定

4.5.1 仪器与方法

用带有热导检测器的气相色谱仪测定硅烷中的氢含量。

本方法检测极限(摩尔分数): 15×10^{-6} 。

4.5.2 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,流量约 30 mL/mol。

进样量:约 1 mL。

检测器温度:40℃。

色谱柱温度:40℃。

4.5.3 标样:按 GB/T 5274 配制,以高纯氦为底气,所配标准混合气中的氢含量,与样品中氢含量相近。

4.5.4 操作步骤

4.5.4.1 使用一气体采样将氢标样注入色谱柱。记录其组分保留时间,测定组分峰高(或峰面积)。两次平行测定相对偏差不应大于 5%,取其平均值。

4.5.4.2 按 4.5.4.1 同样的方法注入待测硅烷试样。两次平行测定相对偏差不应大于 5%,取其平均值。

4.5.5 结果计算

硅烷中氢杂质含量按式(2)计算。

4.6 氮和氧含量的测定

4.6.1 仪器与方法

用带有热导检测器或氦离子化检测器的色谱仪,也可采用色-质联用仪测定硅烷中氧和氮。氧分析在-78℃进行,以使氧和氦有效分离。

方法检测极限(摩尔分数): 1×10^{-6} 。

4.6.2 操作条件

· 色谱柱:内装 PorapakS、长约 3 m、内径约 4 mm 不锈钢柱,后接 5A 分子筛、长约 3 m、内径约 4 mm 不锈钢柱,或其他等效色谱柱。

载气:高纯氢(或高纯氦),流量约 30 mL/min。

进样量:10 mL。

检测器温度:125℃。

柱温:测定氮含量时为 65℃,测定氧含量时为-78℃。

4.6.3 标样:按 GB/T 5274 配制,以氢为底气,其中氧、氮的含量(摩尔分数)各为 $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-6}$ 。

4.6.4 操作步骤

4.6.4.1 用六通阀将标样注入色谱柱。重复进样两次,记录其各组分保留时间及峰高(或峰面积)。两次平行测定相对偏差不应大于 5%,取其平均值。

4.6.4.2 按 4.6.4.1 同样的方法注入硅烷试样。两次平行测定相对偏差不大于 5%,取其平均值。

4.6.5 结果计算

硅烷中氧、氮含量按式(2)计算。

4.7 水含量的测定

按 GB/T 5832.1 进行。在导入硅烷样气前,应用干燥氮气完全吹除仪器系统中的空气。

5 检验规则

5.1 硅烷由生产厂质量监督检验部门检验,并保证其产品质量符合本标准要求。

5.2 硅烷产品质量应逐瓶逐项指标检验。

5.3 当检验结果有一项指标不符合本标准要求时,则该瓶产品不合格。

5.4 用户有权按本标准规定进行验收。

5.5 用户和生产厂对产品质量发生意见分歧时,由双方共同检验或提请仲裁。

6 包装、标志、运输、贮存以及安全要求

硅烷在空气中能够自燃,有毒,无色,略带令人厌恶的气味,在空气中的极限允许浓度为 5×10^{-6} 。在充装、贮运、取样、使用中,均应严格遵守以下各项规定:

6.1 硅烷的包装、标志、运输及贮存应符合《气瓶安全监察规程》、《危险货物运输规则》的有关规定。

6.2 充装硅烷的气瓶可以是碳钢、不锈钢或铝合金瓶,符合相应气瓶标准的规定。充装前应对气瓶进行严格的洁净处理。

6.3 气瓶瓶阀以不锈钢为材料,反螺膜片式气瓶阀。禁止以 QF-2 型、PX-32 型和 QF-30A 型瓶阀作为硅烷气瓶瓶阀。

6.4 硅烷最高充装压力应低于或等于 8.5 MPa。

6.5 硅烷充装量采用直接称量法计量。

6.6 硅烷气瓶颜色按 GB 7144 规定。

6.7 存放硅烷气瓶的库房要远离热源和火源,远离居民集中的生活区域。库房地面、屋顶、四周的围墙具有良好的阻燃效果,配备良好的通风设施。存放硅烷的环境温度不应高于 40℃。

6.8 硅烷具有较强的还原性,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。

6.9 库房应配备良好的灭火器材。不得使用卤素灭火剂。

6.10 运输途中气瓶应有遮阳和防雨设施,避免烈日暴晒和大雨淋湿。

6.11 运输时气瓶必须戴上瓶帽,瓶阀嘴也应配戴密封帽。

6.12 运输和搬运途中严禁接触、撞击气瓶瓶阀,严禁气瓶间的相互碰撞和受其他刚性物质的冲击。

6.13 充装硅烷前,应确认气瓶瓶阀完好无泄漏。

6.14 使用或取样前应确认硅烷及载气容器的标记(气体名称、压力、浓度等)正确无误。不得使用无标记或标记不清楚的气体。

6.15 硅烷容器,禁止用于非硅烷气体作业,不得混入其他气体,特别是氧化性气体。

6.16 工作系统、取样容器在工作之前应仔细检查其气密性,反复几次用高纯氮、或高纯氢、氮、氩置换与抽真空(水力泵)(或挤压排气)相结合的方法对其进行清洗。

6.17 出厂硅烷产品应有质量合格证,合格证内容包括:

- a. 产品名称;
- b. 生产厂名称;
- c. 硅烷中各主要杂质的分析结果;
- d. 气瓶瓶号;
- e. 充装量(kg)、压力、浓度、稀释气体;
- f. 生产日期;
- g. 本标准代号及编号等。

附加说明：

本标准由中华人民共和国化学工业部提出。

本标准由化学工业部西南化工研究院归口。

本标准由化学工业部西南化工研究院、浙江大学材料系、中科院半导体研究所负责起草。

本标准主要起草人余京松、余中玉。

本标准等效采用 SEMI—93《钢瓶装外延级、多晶硅和/或二氧化硅级硅烷》。