



中华人民共和国国家标准

GB/T 15909—2017
代替 GB/T 15909—2009

电子工业用气体 硅烷

Gas for electronic industry—Silane

2017-05-31 发布

2017-12-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 15909—2009《电子工业用气体 硅烷》。与 GB/T 15909—2009 相比,除编辑性修改外主要技术变化如下:

- 修改了标准名称,删除了标准名称中硅烷的分子式(SiH_4);
- 修改了范围:增加了适用的制备方法,修改了适用范围(见第 1 章,2009 年版的第 1 章);
- 修改了规范性引用文件:删除 GB/T 8984.3、GB/T 11640,增加 GB/T 11446.1、GB 15258、GB/T 16804、GB/T 26571、GB/T 28726(见第 2 章,2009 年版的第 2 章);
- 修改了技术要求:修改硅烷纯度为 $99.999\ 9 \times 10^{-2}$ (体积分数)(见第 3 章,2009 年版的第 3 章);
- 删除了电性能规格(见 2009 年版的 3.3);
- 修改了硅烷纯度的计算(见 4.2,2009 年版的 4.2);
- 修改了氢、氧+氩、氮、甲烷、烃、一氧化碳、二氧化碳、乙硅烷含量的测定方法(见 4.4,2009 年版的 4.4、4.6、4.7、4.9);
- 删除了测定氯化物总量测定方法(见 2009 年版的 4.5);
- 增加了氯硅烷含量的测定方法(见 4.4);
- 修改了含水量测定方法的仪器检测限(见 4.5,2009 年版的 4.8);
- 增加了金属及其他元素含量的测定方法(见 4.6);
- 修改了标志、包装、贮运及安全(见第 5 章,2009 年版的第 5 章)。

本标准由全国半导体设备和材料标准化技术委员会(SAC/TC 203)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技术委员会(SAC/TC 203/SC 1)归口。

本标准起草单位:西南化工研究设计院有限公司、浙江赛林硅业有限公司、广东华特气体股份有限公司、中昊光明化工研究设计院有限公司、高麦仪器公司、天津长芦华信化工股份有限公司、大连大特气体有限公司、上海华爱色谱分析技术有限公司、上海计量测试研究院、化工气体质检中心、江苏中能硅业科技发展有限公司、浙江中宁硅业有限公司、南京亚格泰新能源材料有限公司、浙江大学、安徽省滁州市硅谷特种气体有限公司。

本标准主要起草人:余京松、杨智敏、傅铸红、杜汉盛、孙福楠、牛艳东、李长富、周朋云、曲庆、方华、陈鹰、常侠、刘晓霞、周延江、高平洲、徐昕。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 15909—1995、GB/T 15909—2009。

电子工业用气体 硅烷

1 范围

本标准规定了硅烷气体的技术要求、试验方法、标志、包装、贮运及安全的内容。

本标准适用于硅化镁法、氢化铝钠还原四氯化硅法、氯硅烷歧化工艺法制备的电子工业用硅烷。它主要用于制作高纯多晶硅、二氧化硅的低温化学气相淀积、氮化硅化学气相淀积、多晶硅隔离层、多晶硅欧姆接触层和异质或同质硅外延生长原料以及离子注入源和激光介质等，还可用于制作太阳能电池、光导纤维和光电传感器等。

分子式： SiH_4 。

相对分子质量：32.117（按 2011 年国际相对原子质量）。

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 3723 工业用化学产品采样安全通则
- GB/T 5099 钢质无缝气瓶
- GB/T 5832.1 气体湿度的测定 第 1 部分：电解法
- GB/T 7144 气瓶颜色标志
- GB/T 11446.1 电子级水
- GB/T 14193 液化气体气瓶充装规定
- GB 15258 化学品安全标签编写规定
- GB/T 16804 气瓶警示标签
- GB/T 26571 特种气体储存期规范
- GB/T 28726 气体分析 氦离子化气相色谱法
- TSG R0006 气瓶安全技术监察规程
- 危险化学品安全管理条例
- 特种设备安全监察条例

3 技术要求

3.1 技术指标

硅烷的质量应符合表 1 和表 2 的要求。

表 1 技术指标

项 目 名 称	指 标
硅烷(SiH_4)纯度(体积分数)/ 10^{-2}	$\geq 99.999\ 9$

表 1 (续)

项 目 名 称	指 标
氢(H ₂)含量(体积分数)/10 ⁻⁶	< 20
(氧+氩)(O ₂ +Ar)含量(体积分数)/10 ⁻⁶	< 0.05
氮(N ₂)含量(体积分数)/10 ⁻⁶	< 0.5
甲烷(CH ₄)含量(体积分数)/10 ⁻⁶	< 0.05
烃(C ₂ ~C ₄)含量(体积分数)/10 ⁻⁶	< 0.1
一氧化碳(CO)含量(体积分数)/10 ⁻⁶	< 0.05
二氧化碳(CO ₂)含量(体积分数)/10 ⁻⁶	< 0.05
氯硅烷(二氯二氢硅、三氯氢硅、四氯化硅)含量(体积分数)/10 ⁻⁶	< 0.1
乙硅烷(Si ₂ H ₆)含量(体积分数)/10 ⁻⁶	< 0.3
水(H ₂ O)含量(体积分数)/10 ⁻⁶	< 0.5
杂质总含量(体积分数)/10 ⁻⁶	≤ 1
颗粒	供需双方商定
电性能规格	供需双方商定

表 2 重金属及其他元素技术指标

重金属及其他元素含量(摩尔分数)/10 ⁻⁹	指 标
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

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

4.2.1 总杂质含量按式(1)计算:

$$\phi_{10} = \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6 + \phi_7 + \phi_8 + \phi_9 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- ϕ_1 ——(氧+氩)含量(体积分数), 10^{-6} ;
- ϕ_2 ——氮含量(体积分数), 10^{-6} ;
- ϕ_3 ——甲烷含量(体积分数), 10^{-6} ;
- ϕ_4 ——烃($C_2 \sim C_4$)含量(体积分数), 10^{-6} ;
- ϕ_5 ——一氧化碳含量(体积分数), 10^{-6} ;
- ϕ_6 ——二氧化碳含量(体积分数), 10^{-6} ;
- ϕ_7 ——氯硅烷含量(体积分数), 10^{-6} ;
- ϕ_8 ——乙硅烷含量(体积分数), 10^{-6} ;
- ϕ_9 ——水含量(体积分数), 10^{-6} ;
- ϕ_{10} ——总杂质含量(体积分数), 10^{-6} 。

4.2.2 硅烷纯度按式(2)计算:

$$\phi = 100 - \phi_{10} \times 10^{-4} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

ϕ ——硅烷纯度(体积分数), 10^{-2} 。

4.3 尾气处理措施

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 氢、氧+氩、氮、甲烷、烃($C_2 \sim C_4$)、一氧化碳、二氧化碳、氯硅烷和乙硅烷含量的测定

按 GB/T 28726 规定的切割进样的方法测定硅烷中的氢、氧+氩、氮、甲烷、烃($C_2 \sim C_4$)、一氧化碳、二氧化碳、氯硅烷和乙硅烷含量。

检测样品前,可用高纯氮气充分吹扫管路系统的空气和水分,检测完成后可用高纯氮气(或氦气)充分吹扫系统中残留的硅烷。

预分离柱:长约 5 m、内径约 2 mm 的 316 L 不锈钢管,内装粒径为 0.18 mm~0.25 mm 的 Porapak Q(一种高分子聚合物),或其他等效色谱柱。

色谱柱:

色谱柱 I:长约 3 m、内径 2 mm 的不锈钢柱,内装粒径为 0.18 mm~0.25 mm 的 5 A 分子筛,或其他等效色谱柱。该柱用于分析氢、氧+氩、氮、一氧化碳含量。

色谱柱 II:长约 2 m、内径约 2 mm 的不锈钢管,内装粒径为 0.18 mm~0.25 mm 的 Porapak Q,或其他等效色谱柱。该柱用于分析甲烷、烃($C_2 \sim C_4$)、二氧化碳、乙硅烷含量。

色谱柱 III:长约 30 m、内径 0.53 mm、内涂 10 μ m 厚度的聚甲基硅氧烷毛细柱,或其他等效色谱柱。该柱用于分析氯硅烷含量。

标准样品:组分含量的体积分数为 $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-6}$,或与样品气中的组分含量相近,平衡气为氮。

允许采用其他等效的方法测定硅烷中的氢、氧+氩、氮、甲烷、烃($C_2 \sim C_4$)、一氧化碳、二氧化碳、氯硅烷和乙硅烷含量。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 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: 0.05×10^{-6} (体积分数)。

4.6 金属及其他元素含量的测定

4.6.1 仪器

采用电感耦合等离子质谱法(ICPMS)测定硅烷中的铝、锑、砷、硼、镓、磷、铬、铜、铁、镍、锌等金属及其他元素的含量。

检测限:不大于 $0.01 \mu\text{g/L}$ 。

4.6.2 材料与试剂

4.6.2.1 硝酸:金属及其他元素含量低于 $0.01 \mu\text{g/L}$ 。

4.6.2.2 测定吸收液:5%硝酸。

4.6.2.3 金属及其他元素离子的标准溶液:标准溶液中金属及其他元素的含量应当与被测试样中所对应的含量相近。

4.6.2.4 碱吸收液:10%~20%的氢氧化钠水溶液。

4.6.2.5 试验用水:符合 GB/T 11446.1 中 EW-I 级的要求。

4.6.2.6 聚四氟乙烯洗气瓶:50 mL。

4.6.2.7 碱液吸收用锥形瓶:2 000 mL,内装 1 500 mL 的碱吸收液。

4.6.2.8 移液管。

4.6.2.9 转子流量计。

4.6.3 样品吸收

4.6.3.1 吸收装置图参见附录 A。

4.6.3.2 取样前,用高纯氮气充分吹扫气路及阀门。

4.6.3.3 吹扫完毕后用移液管准确移取 30 mL 吸收液加入到洗气瓶中,用氮气吹扫约 30 min 后,关闭氮气缓慢打开硅烷钢瓶并调节流量,以 300 mL/min 的流量通入约 20 L 硅烷,记录吸收硅烷样品量。记录大气压力和温度的数值。

4.6.3.4 吸收完后再用氮气吹扫气路约 30 min,关闭氮气取下洗气瓶。

4.6.3.5 同时作氮气空白。

4.6.4 测定步骤

4.6.4.1 启动仪器

按电感耦合等离子质谱仪(ICPMS)说明书开启仪器,调整仪器各部件达到测定条件,待仪器稳定后即可测定。

4.6.4.2 测定

4.6.4.2.1 标准样品的测定

用金属及其他元素的标准溶液进样。记录标准溶液中金属及其他元素信号强度。每种标准溶液至少重复进样两次,直至两次平行测定的相对偏差不大于5%,取平均值。

4.6.4.2.2 样品的测定

将吸收后的样品溶液以测定标准溶液同样的测定条件进样,记录不同金属及其他元素信号强度,重复进样至少两次,直至两次平行测定的相对偏差不大于15%,取平均值。

4.6.4.2.3 空白的测定

按测定样品的方法测定空白吸收液。

4.6.5 试样体积的计算

试样体积按式(3)计算:

$$V = \frac{P_1 \times 293.1}{101.3(273.1 + t_1)} \times V_1 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

V ——20℃,101.3 kPa 的试样体积的数值,单位为升(L);

P_1 ——吸收时的大气压力的数值,单位为千帕(kPa);

t_1 ——吸收时的温度的数值,单位为摄氏度(℃);

V_1 ——吸收的硅烷样品量,单位为升(L)。

4.6.6 结果计算

吸收液中金属及其他元素的含量按式(4)计算:

$$c_i = A_i / A_s \times c_s \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

c_i ——吸收液中金属元素的含量,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

A_i ——样品的信号强度;

A_s ——标样的信号强度;

c_s ——标样的含量,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$)。

硅烷中金属元素的含量 ϕ_{11} ,数值以 10^{-9} 表示,按式(5)计算:

$$\phi_{11} = \frac{(c_i - c_0) \times V_i \times M}{M_i \times 1.342 \times V} \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中:

c_0 ——空白溶液中金属元素的含量,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

V_i ——吸收液的体积,单位为毫升(mL);

M ——硅烷的摩尔质量($M=32.117$),单位为克每摩尔(g/mol);

M_i ——待测金属元素的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);

1.342——20℃、101.3 kPa 时硅烷的密度,单位为克每升(g/L)。

5 标志、包装、贮运及安全

5.1 标志、包装及贮运

5.1.1 硅烷的充装及贮运应符合 TSG R0006、《危险化学品安全管理条例》和《特种设备安全监察条例》的相关规定。

5.1.2 包装硅烷的气瓶应符合 GB/T 5099 的规定。

5.1.3 推荐使用进行内表面处理的气瓶,处理后的气瓶应满足本标准的要求。瓶阀出气口连接方式推荐使用 DISS632。

5.1.4 应防止泄漏和瓶口被污染。

5.1.5 硅烷的充装应符合 GB/T 14193 的相关规定。

5.1.6 硅烷的包装标志应符合 GB 190 的相关规定,颜色标志应符合 GB/T 7144 的规定,标签应符合 GB/T 16804、GB 15258 规定的要求。

5.1.7 包装容器上应标明“电子级硅烷”字样。

5.1.8 瓶装硅烷的最大充装量按式(6)计算:

$$m = F_r \cdot V \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中:

m ——气瓶内硅烷的质量,单位为千克(kg);

V ——气瓶标明的内容积,单位为升(L);

F_r ——硅烷的充装系数,0.3 kg/L。

5.1.9 用户返回的硅烷钢瓶的余压不应低于 0.2 MPa。

5.1.10 硅烷的保存期限按 GB/T 26571 规定执行。

5.1.11 硅烷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、充装质量(kg);

——本标准号及技术指标、检验员号。

5.1.12 硅烷产品应存放在阴凉、干燥、通风的库房内,不应曝晒,远离热源。

5.2 安全警示

5.2.1 硅烷在常温常压下为无色、有特殊气味的易燃气体。与氟、氯等接触会发生剧烈的化学反应。

5.2.2 混合气泄漏到空气中时,硅烷的自燃下限约是 0.8×10^{-2} (体积分数)。

5.2.3 灭火时,消防人员应佩戴防毒面具、穿全身消防服,在上风向灭火。切断气源,尽可能将容器从火场移至空旷处,喷水保持火场容器冷却,直至灭火结束,同时使用水雾降低在空气中燃烧产物的形成。不应将水柱直接喷向燃烧中的硅烷。若不能切断气源,则不应熄灭泄漏处的火焰。灭火剂:水、泡沫、干粉、二氧化碳。不应使用氟利昂灭火器。

5.2.4 发生泄漏时,迅速撤离泄漏污染区人员至上风处,并进行隔离,严格限制出入。切断火源。建议应急处理人员戴自给正压式呼吸器,穿防静电工作服。从上风处进入现场。尽可能切断泄漏源。喷雾状水稀释。如有可能,将残余气或漏出气用排风机送至水洗塔或与塔相连的通风橱内。漏气容器要妥善处理,修复、检验后再用。

5.2.5 操作注意事项:生产过程密闭操作,生产装置全面通风。操作人员应经过专门培训,严格遵守操作规程。建议操作人员佩戴自吸过滤式防毒面具(半面罩),戴化学安全防护眼镜,穿防静电工作服,戴

乳胶手套。远离火种、热源,工作场所严禁吸烟。使用防爆型的通风系统和设备。防止气体泄漏到工作场所空气中。避免与氧化剂、碱类、卤素接触。在传送过程中,钢瓶和容器应接地和跨接,防止产生静电。搬运时轻装轻卸,防止钢瓶及附件破损。配备相应品种和数量的消防器材及泄漏应急处理设备。

5.2.6 储存注意事项:储存于阴凉、干燥、通风良好的库房。远离火种、热源。钢瓶温度不应超过52℃。保持容器密封。应与氧化剂、碱类、卤素、食用化学品分开存放,切忌混储。采用防爆型照明、通风设施。不应使用易产生火花的机械设备和工具。储区应备有泄漏应急处理设备。

5.2.7 防护要求:空气中硅烷浓度超标时,建议佩戴自吸过滤式防毒面具(半面罩)。紧急事态抢救或撤离时,应佩戴空气呼吸器。应戴化学安全防护眼镜,穿防静电工作服,戴乳胶手套。工作现场严禁吸烟。进入罐、限制性空间或其他高浓度区作业,应有人监护。

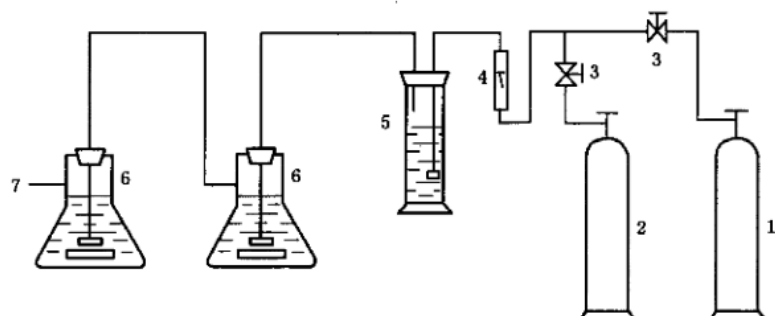
5.2.8 硅烷基本物理化学数据物化性质参见附录B。

附录 A

(资料性附录)

硅烷中金属及其他元素含量测定的吸收装置图

硅烷中金属及其他元素含量测定的吸收装置图参见图 A.1。



说明：

1——氮气钢瓶；

2——硅烷钢瓶；

3——调压阀；

4——转子流量计；

5——聚四氟乙烯洗气瓶；

6——碱液吸收瓶；

7——氮气放空。

图 A.1 硅烷中金属及其他元素含量测定的吸收装置图

附 录 B

(资料性附录)

硅烷的基本物理化学数据

硅烷的基本物理化学数据见表 B.1。

表 B.1 硅烷的基本物理化学数据

参数	单位	数据
相对分子质量	—	32.118
沸点, $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ (1 atm)	℃	-112
熔点, $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ (1 atm)	℃	-184.7
蒸发热(-111.9 ℃)	J/g	394.605 7
融化热(-185.0 ℃)	J/g	20.934 0
气体密度[0 ℃, 10^5 Pa (1 bar)]	g/L	1.440
相对于空气的比重	—	1.2
液体密度(-185.0 ℃)	g/cm ³	0.68
临界温度	℃	-3.4
临界压力	kPa	4 847
临界密度	g/cm ³	0.242
临界体积	cm ³ /mol	132.7