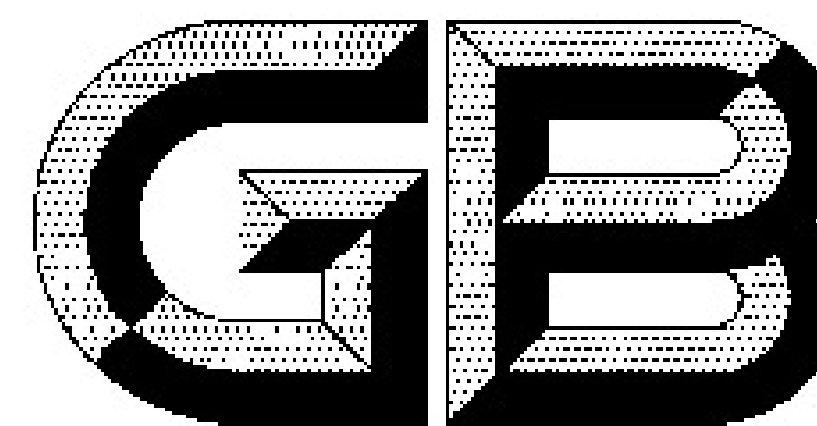




中华人民共和国国家标准

GB/T 42720—2023

电子特气 六氯乙硅烷

Electronic specialty gas—Hexachlorodisilane

2023-08-06 发布

2024-03-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由全国半导体设备和材料标准化技术委员会(SAC/TC 203)提出并归口。

本文件起草单位：洛阳中硅高科技有限公司、昊华气体有限公司、亚洲硅业(青海)股份有限公司、中船(邯郸)派瑞特种气体股份有限公司、福建久策气体股份有限公司、湖州市南浔区佰通标准化研究院、广东华特气体股份有限公司、苏州金宏气体股份有限公司、江西华特电子化学品有限公司、北京高麦克仪器科技有限公司、浙江博瑞电子科技有限公司、玉门大洋天庆石化有限责任公司、湖北和远气体股份有限公司、三峡大学、内蒙古兴洋科技股份有限公司、福建德尔科技股份有限公司、宁夏胜蓝化工环保科技有限公司、武汉新硅科技潜江有限公司、太和气体(荆州)有限公司、昊华气体有限公司西南分公司、大连光明化学工业气体质量监测中心有限公司、上海申南特种气体有限公司、上海华爱色谱分析技术有限公司、大连大特气体有限公司、上海市计量测试技术研究院、中国计量科学研究院、宿州伊维特新材料有限公司、联雄投资(上海)有限公司、南大光电半导体材料有限公司、上海凡伟仪器设备有限公司、空气化工产品(中国)投资有限公司、浙江炬和科技有限公司、绍兴科艺标准技术咨询有限公司、沈阳中复科金压力容器有限公司、浙江西亚特电子材料有限公司、浙江东开半导体科技有限公司、和立气体(上海)有限公司、昆明广瑞达特种气体有限责任公司、衢州杭氧特种气体有限公司、西南化工研究设计院有限公司。

本文件主要起草人：万焱、王娟、张园园、付梦月、严大洲、郭琼、陈海宝、魏东亮、柳彤、沙婷、曹素英、陈辉、张天泽、廖恒易、陈艳珊、金向华、孙猛、傅铸红、欧基友、牛艳东、刘丽娜、张广第、马彬淇、杜大艳、曹小林、方强、袁有录、陶刚义、杨华志、华祥斌、李纪明、沈俊、李楷东、阳辉、汪正宏、常侠、罗旭、陈洁、吴靓、方华、孙小伟、姚显章、李春华、姜阳、尹冬梅、胡树国、秦远望、何波、杨康、黄辉、陈德义、王晶、李倩、董硕、顾大正、宫兵、王大为、杨利、钱叶超、吴乾康、梁永强、梁成科、高静、毛玲玲、马昌宁、赵刚、赖晓峰、周鹏云。

电子特气 六氯乙硅烷

1 范围

本文件规定了六氯乙硅烷的技术要求、采样、试验方法、检验规则、标志、包装、运输、贮存及安全信息的要求。

本文件适用于由生产多晶硅副产的六氯乙硅烷经纯化制备的电子用六氯乙硅烷。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备
GB/T 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备
GB/T 3634.2 氢气 第2部分：纯氢、高纯氢和超纯氢
GB/T 3723 工业用化学产品采样安全通则
GB/T 4844 纯氮、高纯氮和超纯氮
GB/T 6680 液体化工产品采样通则
GB/T 8979 纯氮、高纯氮和超纯氮
GB/T 9722 化学试剂 气相色谱法通则
GB/T 11446.1 电子级水
GB 15258 化学品安全标签编写规定
GB/T 25915.1 洁净室及相关受控环境 第1部分：按粒子浓度划分空气洁净度等级
GB 30000.19 化学品分类和标签规范 第19部分：皮肤腐蚀/刺激
GB/T 34972 电子工业用气体中金属含量的测定 电感耦合等离子体质谱法
GB/T 38867 电子工业用四氯化硅
JJF 1159 四极杆电感耦合等离子体质谱仪校准规范
JT/T 617.4 危险货物道路运输规则 第4部分：运输包装使用要求

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 技术要求

应符合表1的规定。

表 1 技术要求

项目		指标	
六氯乙硅烷(Si ₂ Cl ₆)纯度(质量分数)/10 ⁻²		≥99.5	≥99.7
金属元素及其他元素含量 (质量分数)	铝(Al)含量/(ng/g)	≤10	≤1.0
	铁(Fe)含量/(ng/g)	≤10	≤1.0
	钛(Ti)含量/(ng/g)	≤10	≤1.0
	锂(Li)含量/(ng/g)	≤5	≤0.5
	钠(Na)含量/(ng/g)	≤5	≤0.5
	镁(Mg)含量/(ng/g)	≤5	≤0.5
	钾(K)含量/(ng/g)	≤5	≤0.5
	钙(Ca)含量/(ng/g)	≤5	≤0.5
	铬(Cr)含量/(ng/g)	≤5	≤0.5
	锰(Mn)含量/(ng/g)	≤5	≤0.5
	钴(Co)含量/(ng/g)	≤5	≤0.5
	镍(Ni)含量/(ng/g)	≤5	≤0.5
	铜(Cu)含量/(ng/g)	≤5	≤0.5
	锌(Zn)含量/(ng/g)	≤5	≤0.5
	砷(As)含量/(ng/g)	≤1	≤0.1
	铅(Pb)含量/(ng/g)	≤1	≤0.1

5 采样

- 5.1 采样安全应符合 GB/T 3723 的规定。
- 5.2 采样按照 GB/T 6680 或 GB/T 38867 的规定执行。

6 试验方法

警示——本文件规定的一些试验过程可能导致危险情况,使用者应采取适当的安全和健康防护措施。

6.1 一般规定

除非另有说明,在分析中仅使用符合 GB/T 11446.1 中规定的 EW- I 级水。分析所用的标准溶液、制剂和制品,均按 GB/T 601、GB/T 602 的规定制备。

6.2 六氯乙硅烷纯度的测定

6.2.1 原理

用气相色谱法,在选定的色谱条件下,将试样气化通过色谱柱,使其中的各组分分离,用热导检测器检测,用峰面积归一化法计算六氯乙硅烷的纯度。

6.2.2 仪器

配备热导检测器的气相色谱仪,稳定性应符合 GB/T 9722 的规定。检出限 $\leq 0.01 \times 10^{-2}$ (质量分数)。

6.2.3 测定条件

6.2.3.1 测定六氯乙硅烷纯度的推荐操作条件见附录 A。

6.2.3.2 其他条件:参考仪器说明书。

6.2.4 试剂和材料

6.2.4.1 载气:高纯氢,符合 GB/T 3634.2 的规定。或高纯氮,符合 GB/T 4844 的规定。

6.2.4.2 色谱柱:长约 30 m、直径约 0.32 mm、膜厚 1 μm ,内涂聚 100%二甲基聚硅氧烷的毛细柱或其他等效色谱柱。

6.2.4.3 微量进样器:10 μL 。

6.2.5 测定步骤

6.2.5.1 宜按表 A.1 设置气相色谱仪的操作条件,待仪器稳定后,用微量进样器将 1 μL ~3 μL 六氯乙硅烷试样快速通入气相色谱仪。

6.2.5.2 用色谱工作站记录各组分的峰面积,采用面积归一化法定量计算六氯乙硅烷的纯度。

6.2.5.3 六氯乙硅烷纯度 w_1 以质量分数表示,按公式(1)计算:

$$w_1 = \frac{A_1}{\sum A_i} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

A_1 ——样品中六氯乙硅烷的峰面积;

A_i ——样品中组分 i 的峰面积。

6.2.5.4 取连续两次平行测定结果的算术平均值为测定结果。连续两次平行测定结果的绝对差值不应大于 0.1×10^{-2} 。

6.2.5.5 测定的典型色谱图见附录 A。

6.3 金属元素及其他元素含量的测定

6.3.1 方法原理

将六氯乙硅烷微水解后吸附杂质,加热条件下使用氢氟酸消解硅基体至干,用质量分数为 2%的硝酸溶解,制备成待测样品。样品在载气的作用下进入高频等离子体炬焰中,在高温下被充分电离,产生的离子经过离子采集装置后进入质量分离器,根据离子的质荷比进行分离后进入检测器,根据待测元素信号响应值测定含量。

6.3.2 试验条件

6.3.2.1 溶液的配制、稀释及转移所处场所的洁净度应不低于 GB/T 25915.1 中规定的 5 级,其他测定所处场所的洁净度应不低于 GB/T 25915.1 中规定的 6 级。

6.3.2.2 全部器皿在使用前均应在硝酸溶液中浸泡 12 h 以上。

6.3.2.3 温度:(22 $\pm$ 3) $^{\circ}\text{C}$ 。

6.3.3 试剂和材料

- 6.3.3.1 氢氟酸：电子级，质量分数为 45.0%~50.0%，其中各金属元素及其他元素含量低于 10 ng/L。
- 6.3.3.2 硝酸：电子级，质量分数为 65.0%~68.0%，其中各金属元素及其他元素含量低于 10 ng/L。
- 6.3.3.3 高纯氮：符合 GB/T 8979 中高纯氮的要求。
- 6.3.3.4 多元素混合标准溶液：应使用有证标准物质/标准样品，或者按 GB/T 602 的规定制备。

6.3.4 仪器设备

6.3.4.1 电感耦合等离子体质谱仪

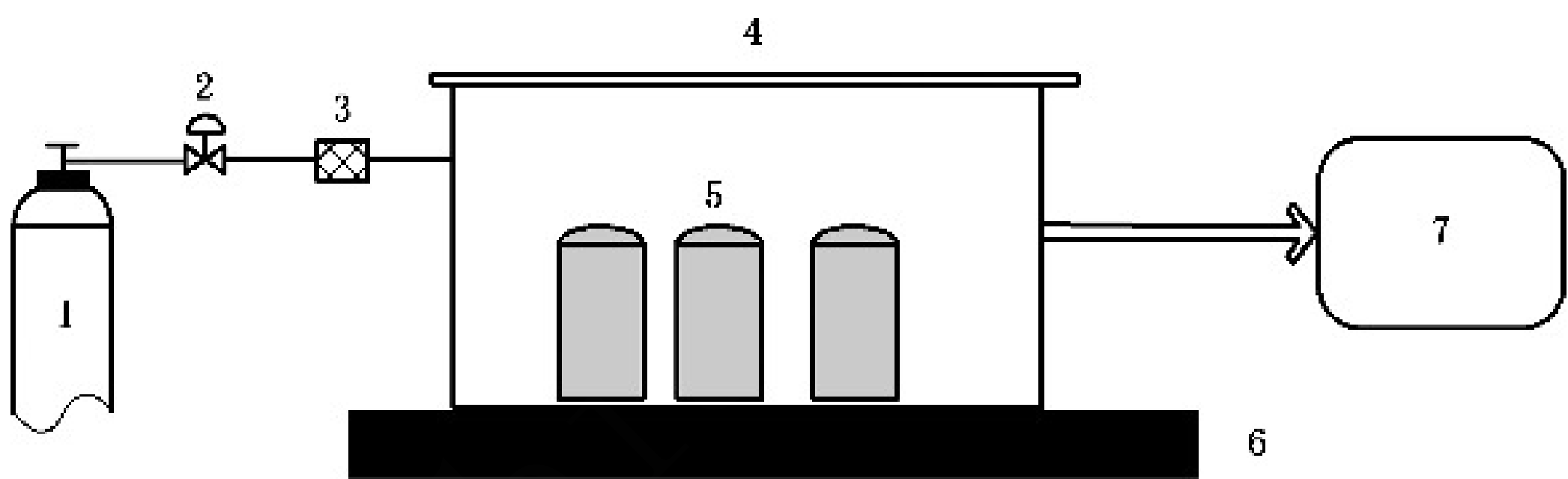
质量分辨率优于 $(0.8\pm0.1)u$ ，稳定性应符合 JJF 1159 的规定。

6.3.4.2 坩埚

材质为聚四氟乙烯，带螺纹口盖，容量为 100 mL。

6.3.4.3 样品预处理装置

样品预处理装置示意图见图 1，密封箱的材质为聚四氟乙烯或聚丙烯，带有加热装置，温控精度 $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。



- 标引序号说明：
- 1——高纯氮气；
 - 2——调压阀；
 - 3——过滤器
 - 4——密封箱；
 - 5——坩埚；
 - 6——电加热板；
 - 7——尾气处理装置。

图 1 预处理装置示意图

6.3.4.4 电子天平

分度值为 0.1 mg，最大称量值为 200 g~250 g。

6.3.4.5 移液管

量程为 $0\text{ }\mu\text{L}\sim 3\text{ }000\text{ }\mu\text{L}$ 。

6.3.4.6 容量瓶

材质为聚四氟乙烯，容量为 100 mL。

6.3.5 样品预处理

- 6.3.5.1 打开图 1 所示的高纯氮气瓶阀,使微正压气流缓慢通过密封箱。
- 6.3.5.2 向聚四氟乙烯坩埚(带盖)中加入 1~2 滴水,称取质量为 m_1 ,然后快速移取一定量(5 g~10 g)的六氯乙硅烷样品,盖上盖子,在电子天平上称量聚四氟乙烯坩埚和六氯乙硅烷的质量 m_2 。
- 6.3.5.3 将装有六氯乙硅烷样品的聚四氟乙烯坩埚置于密封箱中,取下聚四氟乙烯坩埚盖子,迅速将密封箱的盖子密封,打开电热板,调节温度至 65 ℃。
- 6.3.5.4 蒸发至干,用移液管向坩埚中加入 1 mL 氢氟酸,轻轻摇晃坩埚,使酸接触坩埚大部分内壁,调节温度至 120 ℃,蒸发至干。用移液管加入 3 mL 硝酸,冷却后用水定容至 5 mL 或 10 mL,摇匀待测。
- 6.3.5.5 同时做空白试验。
- 6.3.5.6 可采用其他等效的预处理方法。

6.3.6 制作标准曲线

- 6.3.6.1 测定纯度为 99.5×10^{-2} (质量分数)的六氯乙硅烷时,分别移取 0.000 mL、0.010 mL、0.100 mL、0.50 mL、1.000 mL 多元素混合标准溶液置于 5 个洁净的 100 mL 的容量瓶中,用质量分数为 2%的硝酸溶液定容至刻度,混匀。此系列标准溶液 1 mL 含各元素分别为 0.00 ng、0.10 ng、1.00 ng、5.00 ng 和 10.00 ng,待仪器稳定后测定各浓度标准溶液,制作标准曲线。标准曲线的线性相关系数应不小于 0.999。
- 6.3.6.2 测定纯度为 99.7×10^{-2} (质量分数)的六氯乙硅烷时,分别移取 0.000 mL、0.010 mL、0.020 mL、0.050 mL、0.100 mL 多元素混合标准溶液置于 5 个洁净的 100 mL 的容量瓶中,用质量分数为 2%的硝酸溶液定容至刻度,混匀。此系列标准溶液 1 mL 含各元素分别为 0.00 ng、0.10 ng、0.20 ng、0.50 ng、1.00 ng,待仪器稳定后测定各浓度标准溶液,制作标准曲线。标准曲线的线性相关系数应不小于 0.999。

6.3.7 测定步骤

按照 GB/T 34972 的规定执行。

6.3.8 计算

金属元素及其他元素的含量以纳克每克(ng/g)计,按公式(2)计算:

$$x_i = \frac{(\rho_i - \rho_0) \times V_1}{m_2 - m_1} \dots\dots\dots (2)$$

- 式中:
- x_i ——金属元素及其他元素 i 的含量,单位为纳克每克(ng/g);
 - ρ_i ——元素 i 的质量浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);
 - ρ_0 ——空白溶液中元素 i 的质量浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);
 - V_1 ——定容的体积,单位为毫升(mL);
 - m_2 ——聚四氟乙烯坩埚和六氯乙硅烷的质量,单位为克(g);
 - m_1 ——聚四氟乙烯坩埚的质量,单位为克(g)。

6.3.9 结果处理

当两次平行测定结果的相对偏差符合表 2 规定时,取两次平行测定结果的算术平均值作为报告值。

表 2 相对偏差表

被测元素含量范围 ng/g	相对偏差 %
0.1~1	≤30
>1	≤20

6.4 尾气处理

测定时,应有六氯乙硅烷的尾气处理措施,防止污染环境。

7 检验规则

7.1 组批

同一生产线连续稳定生产的六氯乙硅烷产品为一批,每批不超过 10 t。

7.2 抽样、判定和复验

7.2.1 包装体积不小于 100 L 的六氯乙硅烷

应逐一检验并验收。当检验结果不符合表 1 技术要求时,则判定该产品不合格。

7.2.2 包装体积小于 100 L 的六氯乙硅烷

7.2.2.1 应逐一检验六氯乙硅烷的纯度,当检验结果不符合表 1 技术要求时,则判定该产品不合格。

7.2.2.2 金属元素及其他元素含量应按表 3 规定的抽样数量随机抽样检验。当检验结果符合表 1 技术要求时,则判定该产品合格。当检验结果不符合表 1 技术要求时,则应自同批产品中重新加倍随机抽样检验,若检验结果符合表 1 技术要求,则判定除不合格的产品外,该批产品合格。若检验结果仍不符合表 1 技术要求,则判定该批产品不合格。

表 3 六氯乙硅烷抽样表

产品批量 瓶	最少抽样数量 瓶
1~10	1
11~20	2
>20	5

8 标志、包装、运输、贮存及安全信息

8.1 标志

8.1.1 六氯乙硅烷出厂时应有产品质量合格证明,其内容至少应包括:

- 产品名称,生产厂名称;
- 生产日期或批号和保质期;

- 充装质量(kg)；
- 本文件编号及六氯乙硅烷纯度。

8.1.2 包装容器上应有“六氯乙硅烷”字样。

8.1.3 六氯乙硅烷的包装标志应符合 GB 190 的相关规定,标签应符合 GB 15258、GB 30000.19 规定的要求。

8.2 包装、运输及贮存

8.2.1 充装六氯乙硅烷的包装应符合 JT/T 617.4 的规定。

8.2.2 六氯乙硅烷的充装和运输应符合 JT/T 617.4 的规定,充装和贮运的安全管理要求见《危险化学品安全管理条例》《特种设备安全监察条例》。

8.2.3 六氯乙硅烷的最大充装量按公式(3)计算:

$$m = F_r \times V_2 \dots\dots\dots (3)$$

式中:

m ——钢瓶内六氯乙硅烷的质量,单位为千克(kg);

F_r ——六氯乙硅烷的充装系数, $F_r=1.43$ kg/L;

V_2 ——钢瓶标明的内容积,单位为升(L)。

8.2.4 应使用内表面经抛光处理的 316L 不锈钢材质的包装。

8.2.5 应防止泄漏和接口被污染。应防止接口接错。

8.2.6 保质期:12 个月。

8.2.7 六氯乙硅烷产品应存放在阴凉、干燥、通风的库房内,应远离热源,不应暴晒。

8.3 安全信息

六氯乙硅烷的安全信息见附录 B。

附 录 A
(资料性)
推荐的操作条件及典型色谱图

A.1 推荐的操作条件

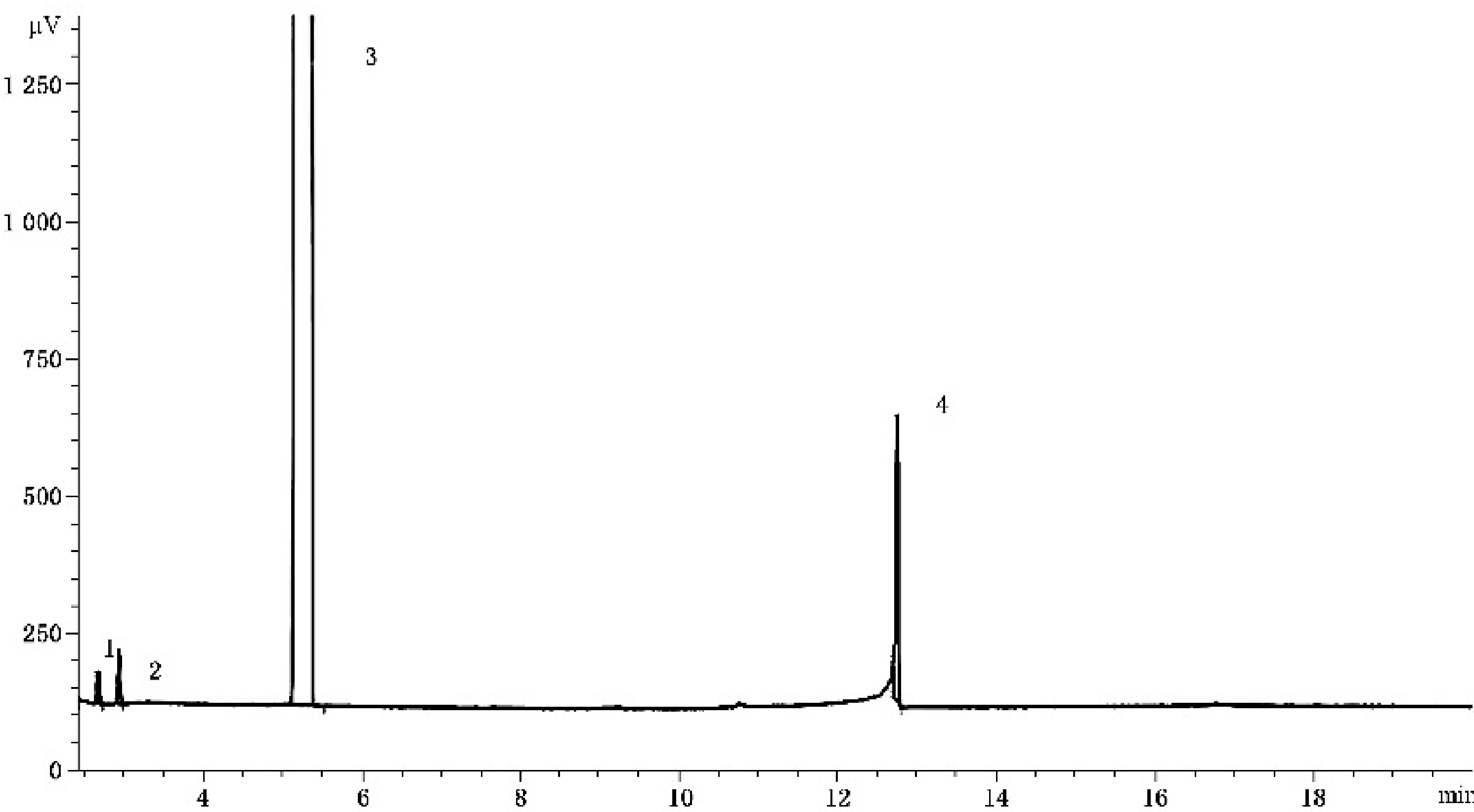
测定六氯乙硅烷组分时,推荐的操作条件见表 A.1。

表 A.1 推荐的操作条件

项目	参数
毛细管色谱柱	30 m 柱长,直径 0.32 mm
固定相	100%二甲基聚硅氧烷
分流比	20 : 1
柱管材质	石英毛细管柱
汽化室温度/℃	200
检测器温度/℃	250
柱温	设置程序升温,初始温度 150 ℃(保持 20 min),以 20 ℃/min 速率升到 200 ℃,保持 5 min
进样量/ μ L	1~3
载气(H ₂ 或 He)流速/(mL/min)	30~40

A.2 典型色谱图

典型色谱图见图 A.1。



标引序号说明：
1——三氯氢硅；
2——四氯化硅；
3——六氯乙硅烷；
4——八氯丙硅烷。

图 A.1 典型色谱图

附 录 B
(资料性)
安全信息

B.1 基本信息

- B.1.1** 化学式： Si_2Cl_6 ；中文名：六氯乙硅烷；英文名：Hexachlorodisilane。
- B.1.2** 相对分子质量：268.89(按 2018 年国际相对原子质量计算)。
- B.1.3** 代码：CAS 号 13465-77-5；UN 号 2987。
- B.1.4** 物理性质：沸点 144 °C，凝固点 3 °C，相对密度(以水为 1 计)1.562，闪点 78 °C。

B.2 危险性说明

- B.2.1** 与皮肤直接接触可引起严重皮肤灼伤和眼损伤，吸入可引起呼吸道刺激或黏膜损伤。
- B.2.2** 腐蚀性，遇水发生危险化学反应。

B.3 操作注意事项

- B.3.1** 生产过程密闭操作，生产装置全面通风或局部通风。
- B.3.2** 操作人员经过专门培训，严格遵守操作规程。
- B.3.3** 操作人员佩戴防毒面具，戴化学安全防护眼镜，穿防静电工作服，戴乳胶手套。
- B.3.4** 远离火种、热源和热表面，工作场所不吸烟。
- B.3.5** 在传送过程中，钢瓶和容器接地和跨接，防止产生静电。
- B.3.6** 搬运时轻装轻卸，防止产品包装及附件破损。
- B.3.7** 配备相应品种和数量的消防器材及泄漏应急处理设备。
- B.3.8** 操作时戴防护手套和护目镜，需要时戴防毒面具或空气呼吸器。

B.4 事故响应措施

- B.4.1** 若皮肤接触，立即脱去被污染的衣着，用肥皂水和清水彻底冲洗皮肤。
- B.4.2** 眼睛接触，立即提起眼睑，用流动清水或生理盐水彻底冲洗至少 15 min，就医。
- B.4.3** 若吸入，迅速脱离现场至空气新鲜处。保持呼吸道畅通，若呼吸困难，给输氧。若呼吸停止，立即进行人工呼吸，就医。
- B.4.4** 若食入，用清水漱口，给饮牛奶或蛋清，就医。
- B.4.5** 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。
- B.4.6** 发生少量泄漏时，可采用干砂或惰性吸附材料吸收泄漏物，大量泄漏时需筑堤控制。
- B.4.7** 清除所有点火源。尽可能切断泄漏源。
- B.4.8** 应急处理人员佩戴自给正压式呼吸器。
- B.4.9** 灭火时，消防人员佩戴防毒面具、穿全身防护服，在上风向灭火。
- B.4.10** 如有可能将容器从火场移至空旷处。
- B.4.11** 使用干粉、二氧化碳或耐醇泡沫灭火，直至灭火结束。若不能切断气源，则不熄灭泄漏处的火焰。
- B.4.12** 不使用水和水基灭火剂灭火。

B.5 存储注意事项

- B.5.1** 六氯乙硅烷产品存放在阴凉、干燥、通风的库房内,防止产品凝固。
- B.5.2** 贮存时远离火种、热源。
- B.5.3** 保持容器密封。
- B.5.4** 与水、四氯化碳、氨、金属、卤素、食用化学品分开存放,不混储。
- B.5.5** 采用通风设施。
- B.5.6** 储区备有泄漏应急处理设备。

B.6 废弃处置说明

B.6.1 废弃化学品

根据国家和地方有关法规的要求处置。或与制造商联系,确定处置方法。处置废弃的六氯乙硅烷时,不直接排放。

B.6.2 污染包装物

将容器返还生产商或按照国家和地方法规处置。

B.6.3 废弃注意事项

将倒空的容器归还生产商或在规定场所掩埋。

参 考 文 献

- [1] 危险化学品安全管理条例(2002年1月26日中华人民共和国国务院令第344号公布,2011年2月16日国务院第144次常务会议第一次修订,2013年12月7日国务院令第645号第二次修订通过)
- [2] 特种设备安全监察条例(2003年3月11日中华人民共和国国务院令第373号公布,2009年1月14日国务院第46次常务会议修订通过)
-