



中华人民共和国国家标准

GB/T 38867—2020

电子工业用四氯化硅

Silicon tetrachloride for electronic industry

2020-07-21 发布

2021-02-01 实施

国家市场监督管理总局
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。

本标准起草单位:湖北晶星科技股份有限公司、湖北省标准化与质量研究院、洛阳中硅高科技有限公司、唐山三孚电子材料有限公司、湖北光谷标准创新科技有限公司、广东华特气体股份有限公司、浙江西亚特电子材料有限公司、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、联雄投资(上海)有限公司、随州市信息与标准化所、达州市质量技术监督检验测试中心、西南化工研究设计院有限公司。

本标准主要起草人:徐德、张国光、黄娣、刘畅、杨剑、赵雄、楚东旭、王春英、戴帅、张竞、黄国菲、廖恒易、陈艳珊、杨利、于青玉、方华、曹作斌、曲庆、陈鹰、李春华、黄辉、谭鹏程、邓远方、周鹏云、徐龙、赵帅德、唐霞梅。

电子工业用四氯化硅

1 范围

本标准规定了电子工业用四氯化硅的技术要求、检验规则、试验方法、标志、包装、运输、储存及安全的要求。

本标准适用于工业四氯化硅精制提纯后的电子工业用四氯化硅。

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 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备

GB/T 3723 工业用化学产品采样安全通则

GB/T 4842 氩

GB/T 5099 钢质无缝气瓶

GB/T 6040 红外光谱分析方法通则

GB/T 6680 液体化工产品采样通则

GB/T 7144 气瓶颜色标志

GB/T 11446.1—2013 电子级水

GB 15258 化学品安全标签编写规定

GB/T 16804 气瓶警示标签

GB/T 28726 气体分析 氮离子化气相色谱法

GB/T 32566 不锈钢焊接气瓶

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

TSG R0006 气瓶安全技术监察规程

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次常务会议修订通过)

特种设备安全监察条例(2009版,中华人民共和国国务院令第549号)

3 技术要求

四氯化硅的技术要求应符合表1的规定,光纤用四氯化硅还应增加相对透过率的要求,相对透过率的要求应符合表2的规定。

表 1 技术要求

项目		光纤用	半导体用
四氯化硅(SiCl_4)纯度(体积分数)/ 10^{-2}		≥ 99.9	≥ 99.99
三氯氢硅(SiHCl_3)含量(体积分数)/ 10^{-6}		≤ 400	≤ 25
二氯硅烷(SiH_2Cl_2)含量(体积分数)/ 10^{-6}		≤ 400	≤ 25
甲基二氯硅烷(SiCl_2CH_3)含量(体积分数)/ 10^{-6}		≤ 200	≤ 50
金属元素及 其他元素含量	(硼+铝)(B+Al)含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	—	≤ 0.10
	(磷+砷)(P+As)含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	—	≤ 0.30
	镓(Ga)含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	—	≤ 0.50
	锑(Sb)含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	—	≤ 0.50
	铟(In)含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	—	≤ 0.50
	钙(Ca)含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	≤ 1.00	≤ 0.50
	铬(Cr)含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	≤ 1.00	≤ 0.50
	铁(Fe)含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	≤ 1.00	≤ 0.50
	钾(K)含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	≤ 1.00	≤ 0.50
	钠(Na)含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	≤ 1.00	≤ 0.50
	镍(Ni)含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	≤ 1.00	≤ 0.50
	钼(Mo)含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	≤ 1.00	≤ 0.50
	锰(Mn)含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	≤ 1.00	≤ 0.50
	铜(Cu)含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	≤ 1.00	≤ 0.50
	镉(Cd)含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	≤ 1.00	≤ 0.50
	钴(Co)含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	≤ 1.00	≤ 0.50
	锌(Zn)含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	≤ 1.00	≤ 0.50
	钒(V)含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	≤ 1.00	≤ 0.50

表 2 相对透过率技术要求

红外吸收峰位置/ cm^{-1}	对应的物质或官能团	相对透过率/%
$3\,666 \pm 4$	SiCl_3OH	≥ 98
$3\,100 \sim 3\,020$	芳香-CH	≥ 99
$2\,970 \sim 2\,925$	脂肪族-CH	≥ 98
$2\,860 \sim 2\,830$	HCl	≥ 98
$2\,338 \pm 4$	CO_2	≥ 98
$2\,295 \pm 4$	$\text{Si}(\text{NCO})_4$	≥ 98
$2\,257 \pm 4$	SiHCl_3	≥ 98
$2\,023 \pm 4$	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}_3$	≥ 98
$1\,540 \pm 4$	Si_2OCl_6	≥ 98

4 检验规则

4.1 抽样和判定

四氯化硅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第 3 章技术要求时,则判该产品不合格。

4.2 采样

4.2.1 四氯化硅采样安全应符合 GB/T 6680、GB/T 3723 中的相关规定。

4.2.2 测定四氯化硅中的杂质含量时,应液相取样,取样方法参见附录 A。

4.3 尾气处理

测定四氯化硅中的杂质含量时,应有四氯化硅尾气处理措施,以防止四氯化硅对环境的污染。

5 试验方法

5.1 四氯化硅的含量

四氯化硅纯度以体积分数表示,按式(1)计算:

$$\phi = 100 - (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3) \times 10^{-4} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

ϕ ——四氯化硅纯度(体积分数), 10^{-2} ;

ϕ_1 ——三氯氢硅含量(体积分数), 10^{-6} ;

ϕ_2 ——二氯硅烷含量(体积分数), 10^{-6} ;

ϕ_3 ——甲基二氯硅烷含量(体积分数), 10^{-6} 。

5.2 三氯氢硅、二氯硅烷、甲基二氯硅烷含量的测定

按 GB/T 28726 规定的切割进样的方法测定四氯化硅中的三氯氢硅、二氯硅烷、甲基二氯硅烷含量。

预分离柱:长约 3 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 Hayesep Q(一种高分子聚合物),或其他等效色谱柱。

色谱柱:长约 50 m、内径 0.53 mm、内涂聚甲基硅氧烷的毛细柱,或其他等效色谱柱。

标准样品:组分含量与样品中被测组分含量相近,平衡组分为四氯化硅。

允许采用其他等效的方法测定四氯化硅中的三氯氢硅、二氯硅烷、甲基二氯硅烷含量。当测定结果有异议时,以本标准规定的方法为仲裁方法。

5.3 金属元素及其他元素含量的测定

5.3.1 方法原理

四氯化硅在加热条件下,大量挥发,金属杂质残留于烧杯中,用 2%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。

5.3.2 环境

溶液的配制、稀释及转移均应在洁净度至少为 1 000 级的超净室或超净台内进行,全部器皿在使用

前均应在硝酸(5.3.3.3)溶液中浸泡 12 h 以上。

5.3.3 试剂和材料

5.3.3.1 试验用水：符合 GB/T 11446.1—2013 中 EW-I 级的要求。

5.3.3.2 氢氟酸：电子级，金属元素含量低于 $1\ \mu\text{g}/\text{kg}$ ，浓度为 40%~50%。

5.3.3.3 硝酸：电子级，金属元素含量低于 $1\ \mu\text{g}/\text{kg}$ ，浓度为 60%~70%。

5.3.3.4 四氯化钛：分析纯。

5.3.3.5 多元素混合标准溶液：应使用有证标准物质或者按 GB/T 602 的规定制备。

5.3.3.6 高纯氩：符合 GB/T 4842 中高纯氩的要求。

5.3.3.7 洗气瓶：200 mL，PFA 材质（可熔性聚四氟乙烯或聚丙烯），或 FEP 材质（氟化乙烯丙烯共聚物）。

5.3.4 仪器

5.3.4.1 电感耦合等离子体质谱仪

质量分辨率优于 $(0.8 \pm 0.1)\ \text{amu}$ 。

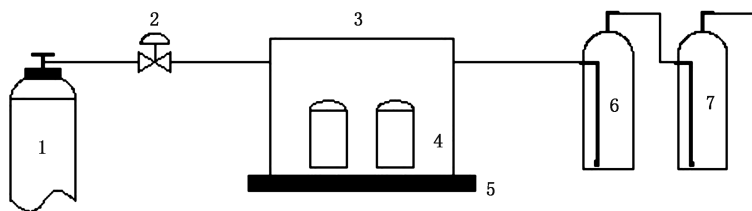
5.3.4.2 坩埚

聚四氟乙烯材质，带螺纹口盖，100 mL。

5.3.4.3 样品预处理装置

样品预处理装置示意图见图 1，聚四氟乙烯或者聚丙烯材质，带有加热装置，温控精度 $\pm 1\ ^\circ\text{C}$ 。

出口管路上串联两个洗气瓶，第一个装有 100 mL 的四氯化钛，第二个装有 100 mL 的氢氟酸与硝酸的混合液（体积比 1 : 1）。



说明：

1——高纯氩气；

2——调压阀；

3——聚四氟乙烯密封箱；

4——坩埚；

5——电加热板；

6——四氯化钛洗气瓶；

7——氢氟酸硝酸洗气瓶。

图 1 预处理装置示意图

5.3.4.4 电子天平

分度值为 0.1 mg。

5.3.5 样品预处理

- 5.3.5.1 打开图 1 中的高纯氩气瓶阀门,流量控制在 0.5 L/min~1.0 L/min。
- 5.3.5.2 称量聚四氟乙烯坩埚(带盖)的质量 m_1 ,然后快速移取一定量(5 g~10 g)的四氯化硅,盖上盖子,在电子天平上称量聚四氟乙烯坩埚和四氯化硅的质量 m_2 。
- 5.3.5.3 将装有四氯化硅样品的聚四氟乙烯坩埚置于密封箱中,同时放置两个空白坩埚,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 ℃。
- 5.3.5.4 蒸发至干,添加 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 ℃,保温 10 min,再添加 1 mL 硝酸,保温 10 min 后,用水稀释至 10 g~20 g,将溶液转移至 100 mL 的 PFA 容量瓶中,摇匀待测。
- 5.3.5.5 同时做空白试验。

5.3.6 工作曲线的绘制

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 PFA 容量瓶中,用 2%硝酸溶液定容至刻度,混匀。此系列标准溶液 1 mL 含各金属元素分别为 0.00 ng、0.10 ng、0.20 ng、0.50 ng 和 1.0 ng,待仪器稳定后测定工作曲线。采用最小二乘法制作仪器响应值对浓度值的线性方程,线性相关系数应不小于 0.999。

5.3.7 检测

按照 GB/T 34972 的规定执行。

5.3.8 计算

金属元素及其他元素的含量以 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 计,按式(2)计算:

$$x_i = c_i \times 100 / (m_2 - m_1) \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- x_i ——金属元素及其他元素含量,单位为微克每千克($\mu\text{g}/\text{kg}$);
- c_i ——各元素浓度测定值,单位为纳克每毫升(ng/mL);
- m_1 ——聚四氟乙烯坩埚(带盖)的质量,单位为克(g);
- m_2 ——聚四氟乙烯坩埚和四氯化硅的质量,单位为克(g)。

5.3.9 结果处理

重复测量精密度应小于 20%,各金属元素回收率应满足 75%~125%。

5.4 透过率的测定

5.4.1 原理

四氯化硅中含有氢的物质或原子团等杂质在 4 000 cm^{-1} ~1 000 cm^{-1} 红外波段内产生明显吸收峰,其透过率的高低与杂质的含量成反比,通过测量其红外吸收峰透过率间接地表征光纤用四氯化硅中杂质的含量。

5.4.2 测量范围

4 000 cm^{-1} ~1 000 cm^{-1} 。

5.4.3 仪器、装置

5.4.3.1 红外光谱仪

傅里叶变换红外光谱仪,分辨率不大于 4 cm^{-1} ,透过率精度优于 0.1% 。

5.4.3.2 吸收池

池体:耐腐蚀,不污染产品,壁厚 $2\text{ mm}\sim 4\text{ mm}$,外径 $24\text{ mm}\sim 26\text{ mm}$,长度 $100\text{ mm}\pm 0.1\text{ mm}$ 。具有两个进出口,外径 $6\text{ mm}\sim 8\text{ mm}$,与池体垂直焊接。

窗片:抛光氟化钙,厚度 5 mm ,窗片与池体之间的连接应保证密封。

5.4.4 测定要求

5.4.4.1 采样和测量环境的相对湿度不大于 45% ,温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

5.4.4.2 试样吸收池、管道和所有用具在使用前应进行洁净和干燥处理。

5.4.5 测定

5.4.5.1 仪器准备

按 GB/T 6040 的规定进行。

5.4.5.2 采样

通过洁净的管道使试样流入吸收池中。

5.4.5.3 测定步骤

测定步骤如下:

- 采集背景光谱;
- 将吸收池置于红外光谱仪试样仓中,其位置应保证光路从四氯化硅液体中平行穿过;
- 调整仪器,采集 $4\,000\text{ cm}^{-1}\sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内的试样光谱;
- 用试样光谱扣除背景光谱,调整试样光谱的基线至 100% ;
- 测定试样光谱图中吸收峰的透过率;
- 绘制 $4\,000\text{ cm}^{-1}\sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内的试样光谱图。

5.4.6 测定后吸收池的处理

测定完成后将吸收池中的 SiCl_4 迅速除去,吹掉残留物,封闭进样口,备用。

5.4.7 计算

相对透过率按式(3)计算:

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

T ——相对透过率;

I ——透过试样的辐射能,单位为电子伏(eV);

I_0 ——入射光的辐射能,单位为电子伏(eV)。

5.4.8 结果处理

连续测定两次,直到当两次测定结果的相对偏差不大于1%时,取两次测定值的算术平均值为最终测定结果。

6 标志、包装、运输、储存和安全警示

6.1 标志

6.1.1 四氯化硅出厂时应有产品质量合格证,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,以及安全使用期或者失效日期;
- 充装质量(kg);
- 本标准编号及技术指标。

6.1.2 包装容器上应涂刷“电子级四氯化硅”字样。

6.1.3 四氯化硅的包装标志应符合 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 15258、GB/T 16804 规定的要求。

6.2 包装、运输和储存

6.2.1 包装四氯化硅的气瓶应符合 GB/T 5099、GB/T 32566 的规定。

6.2.2 四氯化硅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。

6.2.3 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 CGA636。

6.2.4 应防止泄漏和瓶口被污染。

6.2.5 四氯化硅产品应存放在阴凉、干燥、通风的库房内,不应暴晒,远离热源。

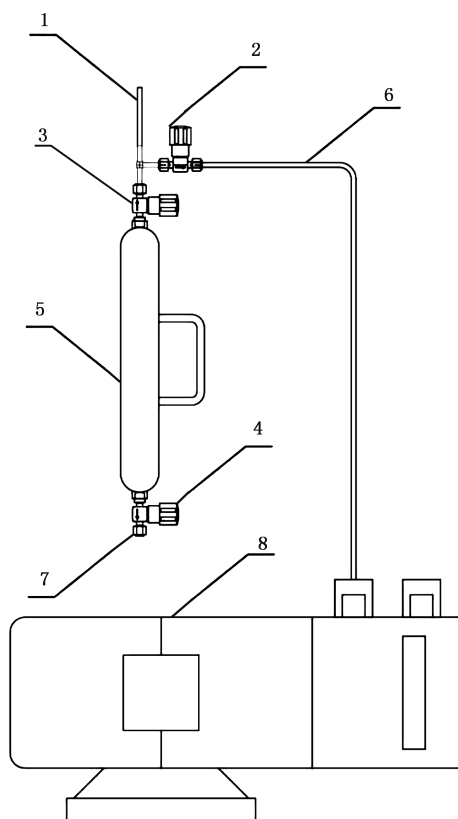
6.3 安全警示

四氯化硅的安全警示见附录 B。

附 录 A
(资料性附录)
取样方法

A.1 取样装置图

取样装置示意图见图 A.1。



说明：

- 1——采样容器进气口(样品采集连接口)；
- 2——针阀 1；
- 3——针阀 2；
- 4——针阀 3；
- 5——取样瓶；
- 6——管道；
- 7——采样容器出气口(分析设备连接口)；
- 8——真空泵。

图 A.1 取样装置示意图

A.2 取样步骤

按图 A.1 方式连接用高纯氮吹扫过的取样瓶,对取样瓶和取样管线进行抽真空处理。关闭真空泵连接阀门,打开样品和取样口阀门,定量取四氯化硅样品,建议所取样品的质量按照取样瓶标明内容积的 1/2 计算。计算公式见式(A.1)。将装有样品的取样瓶内充入 0.5 MPa~1 MPa 的高纯氮,高纯氮应符合 GB/T 4844 中高纯氮的要求。

$$m_1 = V \times \rho / 2 \qquad \dots\dots\dots (A.1)$$

- 式中:
- m_1 ——四氯化硅样品的质量,单位为千克(kg);
 - V ——取样瓶标明的内容积,单位为升(L);
 - ρ ——四氯化硅液体的密度, $\rho=1.48$,单位为千克每升(kg/L)。

附 录 B
(规范性附录)
安全警示

B.1 基本信息

B.1.1 名称:化学式:SiCl₄;中文名:四氯化硅;英文名:silicon tetrachloride。

B.1.2 相对分子质量:169.8975(按 2017 年国际相对原子质量计算)。

B.1.3 代码:CAS 号 10026-04-7、UN.NO.1818。

B.1.4 物理性质:沸点 57 °C,熔点-70 °C,密度 1.483 g/cm³。

B.1.5 毒性:半数致死剂量:大鼠经口 LD₅₀=0.19 g/kg~2 g/kg;半数致死浓度:大鼠吸入 LC_{50(4h)}=5 559 mg/m³。对皮肤和黏膜有强烈刺激作用。

B.1.6 无色或淡黄色发烟液体,有刺激性气味,易潮解。可混溶于苯、三氯甲烷、石油醚等多数有机溶剂。

B.2 危险性说明

造成皮肤刺激;造成严重眼刺激;可引起呼吸道刺激。

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。操作人员应经过专门培训,严格遵守操作规程。

B.3.2 应远离热源、热表面、火花、明火和其他点火源。工作场所严禁吸烟。

B.3.3 作业后应彻底清洗。

B.4 紧急情况应对措施

B.4.1 发生火灾时,消防人员应穿全身耐酸碱消防服,佩戴空气呼吸器灭火。

B.4.2 发生火灾时,在条件允许的情况下,尽量将容器从火灾区域移开。灭火剂:本品不燃,根据火灾原因选择适当灭火剂。禁用灭火剂:水、泡沫、酸碱灭火剂。

B.4.3 误吸后的急救措施:迅速脱离现场至空气新鲜处。保持呼吸道通畅。如呼吸困难,给输氧。呼吸、心跳停止,立即进行心肺复苏术并就医。

B.4.4 与眼睛接触后的急救措施:立即分开眼睑,用大量流动清水或生理盐水彻底冲洗 10 min~15 min并就医。

B.4.5 与皮肤接触后的急救措施:立即脱去污染的衣着,用大量流动清水彻底冲洗,冲洗时间一般要求 20 min~30 min 并就医。

B.4.6 误食后的急救措施:用水漱口,禁止催吐并就医。

B.5 泄漏处理处置

B.5.1 根据液体流动和蒸气扩散的影响区域划定警戒区,无关人员从侧风、上风向撤离至安全区。

- B.5.2 建议应急处理人员戴正压自给式呼吸器,穿防酸碱服,戴橡胶耐酸碱手套。
- B.5.3 作业时使用的所有设备应接地。
- B.5.4 穿上适当的防护服前不应接触破裂的容器和泄漏物。
- B.5.5 不应使水进入包装容器内。
- B.5.6 应尽可能切断泄漏源。防止泄漏物进入水体、下水道、地下室或限制性空间。
- B.5.7 小量泄漏时,可用干燥的沙土或其他不燃材料覆盖泄漏物。
- B.5.8 大量泄漏时,应构筑围堤或挖坑收容。用碎石灰石(CaCO_3)、苏打灰(Na_2CO_3)或石灰(CaO)中和。用耐腐蚀泵转移至槽车或专用收集器内。

B.6 存储注意

应存放于通风良好处。保持容器密闭。

B.7 废弃处置

处置前应参阅国家和地方有关法规,建议将剩余的和未回收的四氯化硅交给有资质的单位处理。

参 考 文 献

- [1] GB/T 4844 纯氮、高纯氮和超纯氮
-