



中华人民共和国国家标准

GB/T 38866—2020

电子工业用二氯硅烷

Dichlorosilane 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:丰雷、叶家爱、龚瑞、杨剑、刘畅、万焱、张园园、王春英、戴帅、谢秋琪、袁乐、傅铸红、禹金龙、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、李威、方艾黎、谭依玲。

电子工业用二氯硅烷

1 范围

本标准规定了电子工业用二氯硅烷的技术要求、检验规则、试验方法、标志、包装、运输、储存及安全的
要求。

本标准适用于歧化法制备的二氯硅烷。

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 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/T 11446.1—2013 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 28726 气体分析 氦离子化气相色谱法
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

二氯硅烷的技术要求应符合表 1 的规定。

表 1 技术要求

项目名称	指标
二氯硅烷(SiH ₂ Cl ₂)纯度(体积分数)/10 ⁻²	≥99.99
四氯化硅(SiCl ₄)含量(体积分数)/10 ⁻⁶	≤25

表 1 (续)

项目名称		指标
三氯氢硅(SiHCl_3)含量(体积分数)/ 10^{-6}		≤ 10
(一氯硅烷+氯化氢)含量“($\text{SiH}_3\text{Cl}+\text{HCl}$)含量”,以氯化氢计(体积分数)/ 10^{-6}		≤ 50
氮(N_2)含量(体积分数)/ 10^{-6}		≤ 1
(氧+氩)(O_2+Ar)含量(体积分数)/ 10^{-6}		≤ 1
一氧化碳(CO)含量(体积分数)/ 10^{-6}		≤ 1
氢(H_2)含量(体积分数)/ 10^{-6}		≤ 10
二氧化碳(CO_2)含量(体积分数)/ 10^{-6}		≤ 1
总烃(THC)含量,以甲烷(CH_4)计(体积分数)/ 10^{-6}		≤ 1
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/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	≤ 0.10
	铟(In)含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	≤ 0.10
	铊(Tl)含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	≤ 0.10
	钙(Ca)含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	≤ 1.00
	铬(Cr)含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	≤ 1.00
	铁(Fe)含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	≤ 5.00
	钾(K)含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	≤ 1.00
	钠(Na)含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	≤ 0.20
	镍(Ni)含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	≤ 1.00
	钼(Mo)含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	≤ 0.10
	锰(Mn)含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	≤ 0.20
	铜(Cu)含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	≤ 0.20
	镉(Cd)含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	≤ 0.50
	钴(Co)含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	≤ 0.50
	锌(Zn)含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	≤ 0.10

4 检验规则

4.1 抽样和判定

二氯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第 3 章的技术要求时,则判该产品不合格。

4.2 采样

4.2.1 二氯硅烷采样安全应符合 GB/T 3723 中的相关规定。

4.2.2 测定二氯硅烷中四氯化硅、三氯氢硅、金属元素及其他元素的含量时,应液相取样,取样方法参

见附录 A。测定其他杂质含量时,应气相取样。

4.3 尾气处理

测定二氯硅烷中的杂质含量时,应有二氯硅烷尾气处理措施,以防止二氯硅烷对环境的污染。

5 试验方法

5.1 二氯硅烷的含量

二氯硅烷纯度以体积分数表示,按式(1)计算:

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

式中:

- ϕ ——二氯硅烷纯度(体积分数), 10^{-2} ;
- ϕ_1 ——四氯化硅含量(体积分数), 10^{-6} ;
- ϕ_2 ——三氯氢硅含量(体积分数), 10^{-6} ;
- ϕ_3 ——(一氯硅烷+氯化氢)含量(体积分数), 10^{-6} ;
- ϕ_4 ——氮含量(体积分数), 10^{-6} ;
- ϕ_5 ——(氧+氩)含量(体积分数), 10^{-6} ;
- ϕ_6 ——一氧化碳含量(体积分数), 10^{-6} ;
- ϕ_7 ——氢含量(体积分数), 10^{-6} ;
- ϕ_8 ——二氧化碳含量(体积分数), 10^{-6} ;
- ϕ_9 ——总烃含量(体积分数), 10^{-6} 。

5.2 四氯化硅、三氯氢硅、一氯硅烷+氯化氢、氮、氧+氩、一氧化碳、氢、二氧化碳含量的测定

按 GB/T 28726 规定的切割进样的方法测定二氯硅烷中的四氯化硅、三氯氢硅、一氯硅烷+氯化氢、氮、氧+氩、一氧化碳、氢、二氧化碳含量。

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:

色谱柱 I:长约 2 m、内径 2 mm 的不锈钢管,内装粒径为 0.18 mm~0.25 mm 的 5A 分子筛,或其他等效色谱柱。该柱用于测定氢、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 Hayesep DB,或其他等效色谱柱。该柱用于测定二氧化碳含量。

色谱柱 III: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。该柱用于测定四氯化硅、三氯氢硅、一氯硅烷、氯化氢含量。

标准样品:组分含量与样品气中被测组分含量相近,平衡气为氮。

允许采用其他等效的方法测定二氯硅烷中的四氯化硅、三氯氢硅、一氯硅烷+氯化氢、氮、氧+氩、一氧化碳、氢、二氧化碳含量。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 总烃含量的测定

按 GB/T 8984 规定的切割进样的方法测定二氯硅烷中的总烃含量。

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 2 m、内径 2 mm 的 316 L 不锈钢管,内装粒径为 0.18 mm~0.25 mm 的玻璃微珠,或其他等效色谱柱。

标准样品:甲烷含量的体积分数为 1×10^{-6} ,平衡气为氦。

允许采用其他等效的方法测定二氯硅烷中的总烃含量。当测定结果有异议时,以本标准规定的方法为仲裁方法。

5.4 金属元素及其他元素含量的测定

5.4.1 方法原理

二氯硅烷在加热条件下,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。

5.4.2 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(5.4.3.3)溶液中浸泡 12 h 以上。

5.4.3 试剂和材料

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

5.4.3.2 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%。

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

5.4.3.4 四氯化钛:分析纯。

5.4.3.5 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。

5.4.3.6 高纯氦:符合 GB/T 4842 中高纯氦的要求。

5.4.3.7 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)。

5.4.4 仪器

5.4.4.1 电感耦合等离子体质谱仪

质量分辨率优于 $(0.8 \pm 0.1) \text{amu}$ 。

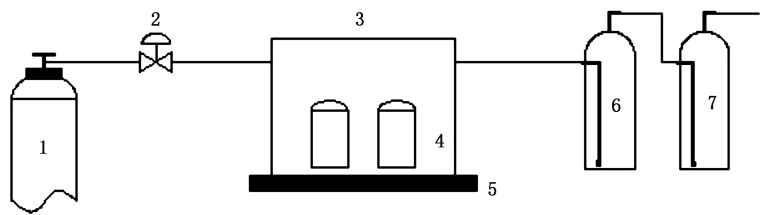
5.4.4.2 坩埚

聚四氟乙烯材质,带螺纹口盖,100 mL。

5.4.4.3 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

5.4.4.4 电子天平

分度值为 0.1 mg。

5.4.5 样品预处理

- 5.4.5.1 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。
- 5.4.5.2 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)的二氯硅烷，盖上盖子，在电子天平上称量聚四氟乙烯坩埚和二氯硅烷的质量 m_2 。
- 5.4.5.3 将装有二氯硅烷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 50 ℃。
- 5.4.5.4 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。
- 5.4.5.5 同时做空白试验。

5.4.6 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。

5.4.7 检测

按照 GB/T 34972 的规定执行。

5.4.8 计算

金属元素及其他元素的含量以 $\mu\text{g/kg}$ 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($\mu\text{g/kg}$)；

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 ——聚四氟乙烯坩埚和二氯硅烷的质量，单位为克(g)。

5.4.9 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%。

6 标志、包装、运输、储存和安全警示

6.1 标志

6.1.1 二氯硅烷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“电子级二氯硅烷”字样。

6.1.3 二氯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 15258、GB/T 16804 规定的要求。

6.2 包装、运输和储存

6.2.1 包装二氯硅烷的气瓶应符合 GB/T 5099、GB/T 32566 的规定。

6.2.2 二氯硅烷的充装及贮运应符合 TSG R0006、GB/T 14193、《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 瓶装二氯硅烷的最大充装量按式(3)计算。

$$m = F_r \times V \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：

m ——气瓶内二氯硅烷的质量，单位为千克(kg)；

F_r ——二氯硅烷的充装系数，0.9 kg/L(试验压力 1 MPa)、1.08 kg/L(试验压力 20 MPa)；

V ——气瓶标明的内容积，单位为升(L)。

6.2.4 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 DISS636、CGA678、JIS22。

6.2.5 应防止泄漏和瓶口被污染。

6.2.6 用户返回的硅烷钢瓶的残液量不宜低于充装量的 10%。

6.2.7 二氯硅烷的保存期限不超过 18 个月。

6.2.8 二氯硅烷产品应存放在阴凉、干燥、通风的库房内，不应暴晒，远离热源。

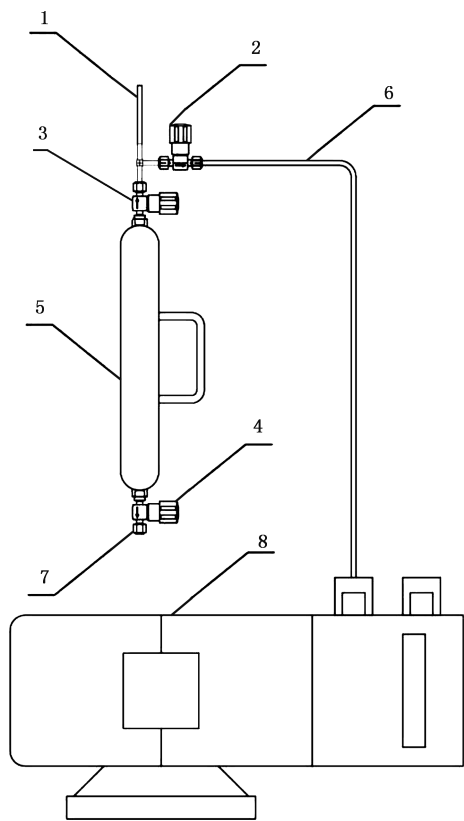
6.3 安全警示

二氯硅烷的安全警示见附录 B。

附录 A
(资料性附录)
取样方法

A.1 取样装置图

取样装置示意图参见图 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,定量取二氯硅烷样品,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。

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

式中:

m_1 ——二氯硅烷样品的质量,单位为千克(kg);

V ——取样瓶标明的内容积,单位为升(L);

ρ ——二氯硅烷液体的密度,0℃、101.325 kPa 时, $\rho=1.22$,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: SiH_2Cl_2 ;中文名:二氯硅烷;英文名:dichlorosilane。
- B.1.2** 相对分子质量:101.007 38(按 2017 年国际相对原子质量计算)。
- B.1.3** 代码:CAS 号.4109-96-0。
- B.1.4** 物理性质:沸点 $8.2\text{ }^\circ\text{C}$,熔点 $-122\text{ }^\circ\text{C}$,密度 1.22 g/cm^3 ($0\text{ }^\circ\text{C}$ 、 101.325 kPa)。
- B.1.5** 毒性:半数致死浓度:大鼠吸入 $\text{LC}_{50(1\text{ h})} = 314\text{ mL/m}^3$ 。
- B.1.6** 空气中燃烧极限: $4.1\% \sim 99\%$ 。

B.2 危险性说明

二氯硅烷在常温常压下是一种极易燃、有腐蚀性、有毒的气体。与空气接触时,该物质可能自燃。遇热可能爆炸,吸入致命。加热和燃烧时,该物质分解生成氯化氢有毒和腐蚀性烟雾。与水或潮湿空气反应,生成氯化氢。有水存在时,浸蚀许多金属。接触到眼、皮肤、黏膜可引起严重灼伤,可能对器官造成损害。

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** 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。
- B.3.4** 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。

B.4 紧急情况应对措施

- B.4.1** 发生火灾时,应立即切断泄漏源,灭火宜用雾状水、泡沫、干粉、二氧化碳。不应使用水、泡沫、酸碱灭火剂。
- B.4.2** 如果误吸入二氯硅烷,应将误吸人员转移到空气新鲜处,保持呼吸道通畅。如呼吸困难,给予输氧。如呼吸、心跳停止,应立即进行心肺复苏术并就医。
- B.4.3** 如果皮肤(或头发)沾染二氯硅烷,应立即脱去污染的衣着,用大量流动清水冲洗 $20\text{ min} \sim 30\text{ min}$ 。如有不适感,应就医。
- B.4.4** 如果二氯硅烷进入眼睛,应立即分开眼睑,用大量流动清水或生理盐水彻底冲洗 $10\text{ min} \sim 15\text{ min}$ 。如有不适感,应就医。

B.5 泄漏处理处置

- B.5.1** 根据气体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 建议应急处理人员穿内置正压自给式呼吸器的全封闭防化服。

B.5.3 如果是液化气体泄漏,还应注意防冻伤。

B.5.4 作业时使用的所有设备应接地。

B.5.5 禁止接触或跨越泄漏物。

B.5.6 尽可能切断泄漏源。

B.5.7 使用抗溶性泡沫抑制蒸气。

B.5.8 若可能翻转容器,使之逸出气体而非液体。

B.5.9 防止气体通过下水道、通风系统和限制性空间扩散。

B.5.10 隔离泄漏区直至气体散尽。

B.6 存储注意事项

B.6.1 储存于阴凉、干燥、通风良好的库房。远离火种、热源。

B.6.2 包装应密封,不应受潮。

B.6.3 应与强氧化剂、强酸、强碱、醇类、水、卤素分开存放,切忌混储。

B.6.4 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。

B.6.5 存储区应备有泄漏应急处理设备。

B.6.6 存储区应加锁。

B.7 废弃处置说明

B.7.1 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交给有资质的单位处理。

B.7.2 处置废弃的二氯硅烷时,不应直接排放。二氯硅烷和水的放热反应(水解)会产生氢气、盐酸。为了防止污染空气,需排入洗涤塔,水量应充足,并可在水里加入苛性钠或苏打粉或碱性苏打来加强效果。或者通过焚烧,然后排入洗涤器吸收。

B.7.3 在选择处置过程所用设备的材质时,应考虑反应的腐蚀性和放热性。

参 考 文 献

- [1] GB/T 4844 纯氮、高纯氮和超纯氮
-