



中华人民共和国国家标准

GB/T 36656—2018

电子级三乙基镓

Electronic grade triethylgallium

2018-09-17 发布

2019-01-01 实施

国家市场监督管理总局
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:江苏南大光电材料股份有限公司、中国电子技术标准化研究院。

本标准主要起草人:陈化冰、孙明璐、王香、曹可慰。

电子级三乙基镓

1 范围

本标准规定了三乙基镓的技术要求、试验方法、检验规则、包装、标志、运输、储存和安全。

本标准适用于镓镁合金法、三氯化镓法、格式试剂法三种化学合成法制备并经精制纯化的三乙基镓。该产品主要用于生长化合物半导体薄膜材料等。

分子式： $C_6H_{15}Ga$

相对分子质量：156.91(按 2013 年国际相对原子质量计算)

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 工业用化工产品采样安全通则
- GB/T 6680 液体化工产品采样通则
- GB/T 11446.1 电子级水
- GB 12463 危险货物运输包装通用技术条件
- GB 15258 化学品安全标签编写规定
- GB 15603 常用化学危险品贮存通则
- GB 50073 洁净厂房设计规范

3 技术要求

三乙基镓的技术指标应符合表 1 要求。

表 1 技术指标

项 目			指 标
三乙基镓($C_6H_{15}Ga$)纯度(质量分数)/ 10^{-2}			$\geq 99.999\ 95$
金属元素 及其他元 素含量	银(Ag)含量/($\mu g/g$)	$<$	0.2
	铝(Al)含量/($\mu g/g$)	$<$	0.5
	砷(As)含量/($\mu g/g$)	$<$	0.5
	硼(B)含量/($\mu g/g$)	$<$	0.4
	钡(Ba)含量/($\mu g/g$)	$<$	0.1
	铍(Be)含量/($\mu g/g$)	$<$	0.02
	铋(Bi)含量/($\mu g/g$)	$<$	0.5
	钙(Ca)含量/($\mu g/g$)	$<$	0.03

表 1 (续)

项 目			指 标
金属元素 及其他元 素含量	镉(Cd)含量/($\mu\text{g/g}$)	<	0.02
	钴(Co)含量/($\mu\text{g/g}$)	<	0.4
	铬(Cr)含量/($\mu\text{g/g}$)	<	0.2
	铜(Cu)含量/($\mu\text{g/g}$)	<	0.05
	铁(Fe)含量/($\mu\text{g/g}$)	<	0.05
	锗(Ge)含量/($\mu\text{g/g}$)	<	0.5
	汞(Hg)含量/($\mu\text{g/g}$)	<	0.5
	镁(Mg)含量/($\mu\text{g/g}$)	<	0.02
	锰(Mn)含量/($\mu\text{g/g}$)	<	0.03
	镍(Ni)含量/($\mu\text{g/g}$)	<	0.4
	铅(Pb)含量/($\mu\text{g/g}$)	<	1
	硫(S)含量/($\mu\text{g/g}$)	<	1
	锑(Sb)含量/($\mu\text{g/g}$)	<	0.5
	硅(Si)含量/($\mu\text{g/g}$)	<	0.2
	锡(Sn)含量/($\mu\text{g/g}$)	<	1
	锶(Sr)含量/($\mu\text{g/g}$)	<	0.1
	钛(Ti)含量/($\mu\text{g/g}$)	<	0.1
	钒(V)含量/($\mu\text{g/g}$)	<	0.3
	锌(Zn)含量/($\mu\text{g/g}$)	<	0.1
	氧和有机杂质		乙基峰中($-\text{CH}_3$)信噪比达到 30×10^4 以上, 扣除空白峰后未检测出乙氧基峰中($-\text{OCH}_2$) 与有机杂质峰即为合格

4 试验方法

4.1 三乙基镓纯度

三乙基镓纯度按照式(1)计算:

$$w = 100 - (w_1 + w_2 + w_3 + w_4 + w_5) \times 10^{-4} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

w ——三乙基镓纯度(质量分数), 10^{-2} ;

w_1 ——硅元素含量(质量分数), 单位为微克每克($\mu\text{g/g}$);

w_2 ——铜元素含量(质量分数), 单位为微克每克($\mu\text{g/g}$);

w_3 ——镁元素含量(质量分数), 单位为微克每克($\mu\text{g/g}$);

w_4 ——锌元素含量(质量分数), 单位为微克每克($\mu\text{g/g}$);

w_5 ——铁元素含量(质量分数), 单位为微克每克($\mu\text{g/g}$)。

4.2 环境条件

4.2.1 取样、测试环境应符合 GB 50073 的规定,空气洁净度等级为 6 N。

4.2.2 测试环境温度 20 °C~28 °C,相对湿度≤80%。

4.3 金属元素及其他元素含量

4.3.1 仪器

采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-OES)测定三乙基镓中的银、铝等金属及其他元素的含量。

仪器分辨率:≤0.01 nm;仪器波长范围:160 nm~800 nm。

方法检出限:小于或等于表 1 所列相应元素杂质指标。

4.3.2 材料与试剂

4.3.2.1 无氧无水惰性气氛操作箱。

4.3.2.2 精度为 0.1 mg 分析天平。

4.3.2.3 超净工作台:应符合 GB 50073 中规定,空气洁净度等级为 5 N。

4.3.2.4 硝酸或盐酸:分析纯,金属及其他元素含量低于 0.01 μg/g。

4.3.2.5 溶解液:5%硝酸或盐酸。

4.3.2.6 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。

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

4.3.2.8 聚四氟乙烯取样瓶:60 mL。

4.3.3 产品前处理

将已精确称重后的干燥取样瓶和石英滴管送入惰性气氛操作箱中,用石英滴管吸取三乙基镓液体约 0.2 g 于取样瓶中,拧上瓶盖,拿出手套箱。取样安全应符合 GB/T 3723 中规定。分析天平上精确称量至 0.1 mg,减去空瓶重量,即为取样瓶中三乙基镓的重量。超净工作台内将取样瓶内三乙基镓氧化分解为固体后,用 5%硝酸或盐酸溶液配制为相应待测溶液。待测溶液浓度应为 10 mg/mL。

4.3.4 空白溶液

体积分数为 5%硝酸或盐酸溶液。

4.3.5 测定步骤

4.3.5.1 启动仪器

按照电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-OES)说明书开启仪器,调整仪器参数达到测定条件,待仪器稳定后即可测定。

4.3.5.2 测定

4.3.5.2.1 标准曲线的绘制

用金属及其他元素的标准溶液进样。记录标准溶液中待测元素在无干扰峰下的最灵敏波长值的强度信号。每种标准溶液至少重复测定三次,直至三次平行测定强度值的相对标准偏差不大于 3%,取平

均值,绘制以待测元素的波长值强度信号为纵坐标,以待测元素的浓度为横坐标的标准曲线。

4.3.5.2.2 样品测定

将空白溶液与待测溶液以测定标准溶液同样的测定条件进样,记录不同待测元素波长的强度信号,重复测定至少三次,直至三次强度平行测定值的相对偏差不大于3%,取平均值。

4.3.5.3 结果处理

用测得的待测溶液中待测元素的波长强度信号在相应的金属元素标准曲线上查出待测溶液中待测元素的含量,同样方法算出的空白溶液中相应待测元素含量,按式(2)分别计算三乙基镓中相应待测元素的含量。

$$w_6 = \frac{(w_7 - w_8) \times V_1}{m_1} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

w_6 ——三乙基镓中待测元素含量,单位为微克每克($\mu\text{g/g}$);

w_7 ——待测溶液中待测元素含量,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

w_8 ——空白溶液中待测元素含量,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V_1 ——待测溶液的体积,单位为毫升(mL);

m_1 ——三乙基镓的取样质量,单位为克(g)。

4.3.6 其他方法

允许按其他等效的方法测定三乙基镓中的待测元素含量,当测定结果有异议时,以4.3.1~4.3.5规定的方法为仲裁方法。

4.4 氧和有机杂质

4.4.1 仪器及试剂

4.4.1.1 低温超导傅里叶变换核磁共振(NMR)。核磁探头氢的灵敏度 ≥ 300 。

4.4.1.2 无氧无水惰性气氛操作箱。

4.4.1.3 氘代苯:氘含量大于99.6%。

4.4.2 操作步骤

4.4.2.1 产品前处理

无氧无水惰性气氛操作箱中用石英滴管取三乙基镓液体于核磁管中,加入氘代苯溶剂,制备成三乙基镓浓度为12%左右待测溶液。核磁管密封,拿出手套箱。取样规则与安全应符合GB/T 6679与GB/T 3723中规定。

4.4.2.2 空白

氘代苯试剂。

4.4.2.3 启动仪器

按照低温超导傅里叶变换核磁共振(NMR)说明书开启仪器,调整仪器各参数达到测定条件,待仪器稳定后即可测定。

4.4.2.4 测试

4.4.2.4.1 将待测溶液与空白分别放入低温超导傅里叶变换核磁共振上进行扫描叠加测定。

空白峰位移： $\delta=7.16\times10^{-6}$ ；

乙基峰位移： $(-\text{CH}_2)\delta=0.48\times10^{-6}, 0.46\times10^{-6}, 0.44\times10^{-6}, 0.42\times10^{-6}$ ； $(-\text{CH}_3)\delta=1.20\times10^{-6}, 1.18\times10^{-6}, 1.16\times10^{-6}$ ；

乙氧基峰中 $(-\text{OCH}_2)$ 位移： $\delta=3.40\times10^{-6}\sim3.60\times10^{-6}$ 之间(四重峰)；

有机杂质峰位移(除乙氧基峰外)： $\delta=1.5\times10^{-6}\sim7.0\times10^{-6}$ 。

4.4.2.4.2 谱图中的乙基中 $(-\text{CH}_3)$ 峰信噪比(SNR)应达到 30×10^4 以上。信噪比按式(3)计算：

$$\text{SNR}=\frac{S}{N} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

S ——乙基峰中 $(-\text{CH}_3)$ 信号强度；

N ——基线噪声强度。

4.4.2.5 判定结果

乙基峰中 $(-\text{CH}_3)$ 信噪比达到 30×10^4 以上，扣除空白峰后未检测出乙氧基峰中 $(-\text{OCH}_2)$ 与有机杂质峰即为合格。典型谱图参见附录 A。

5 检验规则

- 5.1 同一生产线连续稳定生产的三乙基镓液体构成一批。
- 5.2 应逐批对三乙基镓产品接收罐进行检验。当检测结果有任何一项不符合第 3 章要求时，应对该批产品重新加倍取样检测，若仍有任何一项指标不符合要求，则该批产品为不合格。
- 5.3 同一批次接收罐进行连续分装的钢瓶应对首、尾分装钢瓶进行检测。当检测结果有任何一项不符合第 3 章要求时，应对全部分装钢瓶进行取样检测，若仍有任何一项指标不符合要求，则该批产品为不合格。

6 标志、包装、运输、贮存及安全

6.1 标志

- 6.1.1 三乙基镓钢瓶与包装桶外标志应符合 GB 190 中的有关规定。
- 6.1.2 三乙基镓钢瓶上应使用防水标示标签。标签应符合 GB 15258 中相关规定。

6.2 包装

- 6.2.1 包装容器应使用 316L 不锈钢焊接钢瓶。
- 6.2.2 包装容器上应注明“三乙基镓”字样。
- 6.2.3 应防止钢瓶瓶口被污染与泄漏。
- 6.2.4 三乙基镓包装应符合 GB 12463 中有关规定。
- 6.2.5 三乙基镓最大灌装量按式(4)计算：

$$m=G_1\cdot V \dots\dots\dots (4)$$

式中：

m ——钢瓶内三乙基镓的最大灌装质量，单位为克(g)；

V ——钢瓶的内容积,单位为毫升(mL);

G_1 ——三乙基镓的灌装系数,0.952。单位为克每毫升(g/mL)。

6.3 运输、贮存

6.3.1 三乙基镓贮存应符合 GB 15603 的规定。

6.3.2 存放在洁净,干燥和无酸碱气氛之处,避免阳光直射。

6.3.3 保证贮存运输过程中钢瓶的稳定。

6.4 质量合格证

三乙基镓出厂时应附有质量合格证,其内容至少应包括:

——产品名称,生产企业名称;

——生产日期或批号,产品净重;

——钢瓶号,保质期;

——本标准编号及技术指标等。

6.5 安全警示

6.5.1 三乙基镓室温下是一种有强烈刺激性气味的无色透明液体。对皮肤,眼睛,呼吸道有强烈的刺激和腐蚀作用。三乙基镓的物化性质表参考附录 B。

6.5.2 危险特征:在高温下不稳定。如暴露在空气中极易自燃,遇水剧烈反应释放易燃气体,可引起燃烧爆炸。生产与使用时应在惰性气体中操作,避免与水接触并对人体做好防护措施。

6.5.3 灭火方法:干燥黄沙、石子、干粉灭火剂。严禁用水。

6.5.4 泄漏应急处理:隔离泄漏污染区,疏散无关人员,限制出入。应急处理人员需穿戴合适的防护设备,避免接触皮肤及眼睛,避免吸入蒸气。尽可能切断泄漏源。将容器内的压力释放。消除所有火源。确保足够的通风。将泄漏物收集至合适的容器再进行安全处置。

6.5.5 健康危害:皮肤接触产生严重灼伤。吸入蒸气或燃烧分解气体可引起类似金属烟尘热的表现。对上呼吸道和眼结膜有刺激作用,严重时引起肺水肿。

附 录 A
(资料性附录)
三乙基镓典型核磁谱图

典型核磁谱图见图 A.1。

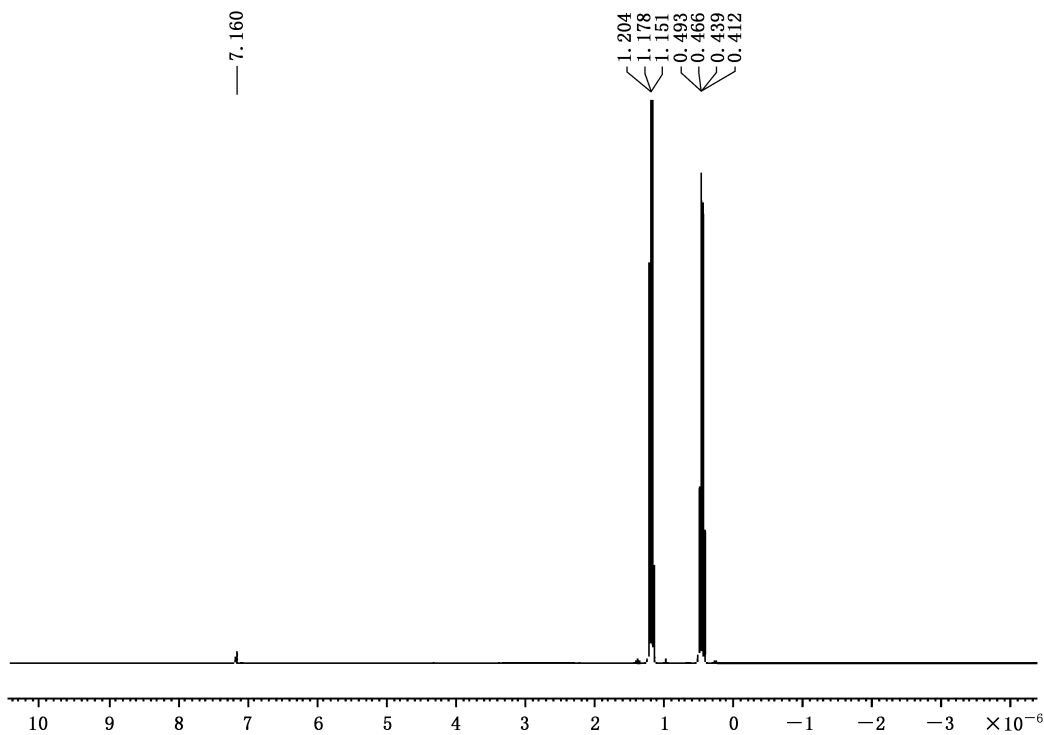


图 A.1 三乙基镓典型核磁谱图

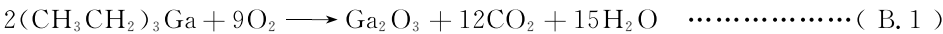
附 录 B
(资料性附录)

三乙基镓化学性质和物理参数

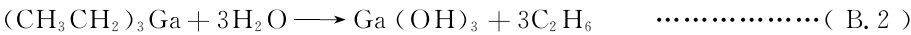
B.1 三乙基镓的化学性质

CAS 注册号:1445-79

三乙基镓遇空气自燃,完全反应生成三氧化二镓、二氧化碳、水,反应方程式如式(B.1):



三乙基镓遇水三乙基镓遇水剧烈反应释放易燃气体,可引起燃烧爆炸完全反应生成氢氧化镓,并放出乙烷气。反应方程式如式(B.2):



由于三乙基镓遇水或氧发生剧烈反应,少量的水氧也会生成杂质严重影响三乙基镓品质,所以需要
对三乙基镓的纯化系统采取良好的密封措施。

B.2 三乙基镓的物理参数

表 B.1 给出了三乙基镓的部分物理参数。

表 B.1 三乙基镓的物理参数表

序号	项目	数值
1	外观	无色透明液体
2	沸点(101.3 kPa)/℃	142.6
3	熔点(101.3 kPa)/℃	−82.3
4	闪点/℃	−18.9
5	液体密度(15 ℃,100 kPa)/(g/cm ³)	1.058
6	气体密度/(kg/m ³)	5.4
7	蒸气压方程/Pa	$\lg P = (7.95 - 2111/T) \times 133.3224$ $T = (^\circ\text{C} + 273.15)\text{K}$