

ICS 71.100.20
G 86



中华人民共和国国家标准

GB/T 31987—2015

电子工业用气体 锗烷

Gas for electronic industry—Germane

2015-09-11 发布

2016-05-01 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。

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这些专利的责任。

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:上海华爱色谱分析技术有限公司、佛山市华特气体有限公司、中昊光明化工研究设计院有限公司、国家化学工业气体产品质量监督检验中心(福建)、西南化工研究设计院有限公司。

本标准主要起草人:方华、裴友宏、郭秀丽、林宇巍、陈熔、周鹏云。

电子工业用气体 锗烷

1 范围

本标准规定了锗烷的技术要求、试验方法、标志、包装、贮运和安全。

本标准适用于氯化锗还原、电解氧化锗的硫酸溶液、锗镁合金与盐酸反应等方法得到的锗烷产品。它用于化学试剂、制取高纯度锗、化学气相淀积、扩散、非晶硅、外延、离子注入等领域。

分子式： GeH_4 。

相对分子质量：76.662(按 2011 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 工业用化学产品采样安全通则

GB 5099 钢质无缝气瓶

GB/T 5832.3 气体中微量水分的测定 第 3 部分：光腔衰荡光谱法

GB 7144 气瓶颜色标志

GB 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 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

气瓶安全监察规程(2000 版)

危险化学品安全管理条例(2011 版)

特种设备安全监察条例(2009 版)

3 技术要求

锗烷的质量应符合表 1 的要求。

表 1 技术指标

| 项 目 | | 指 标 |
|---|--------|--------|
| 锗烷(GeH_4)纯度(体积分数)/ 10^{-2} | \geq | 99.999 |
| 氢(H_2)含量(体积分数)/ 10^{-6} | $<$ | 50 |
| 氧(O_2)+氩(Ar)含量(体积分数)/ 10^{-6} | \leq | 2 |
| 氮(N_2)含量(体积分数)/ 10^{-6} | \leq | 2 |
| 一氧化碳(CO)含量(体积分数)/ 10^{-6} | \leq | 1 |

表 1 (续)

| 项 目 | 指 标 |
|---|--------|
| 二氧化碳(CO ₂)含量(体积分数)/10 ⁻⁶ | ≤ 1 |
| 甲烷(CH ₄)含量(体积分数)/10 ⁻⁶ | ≤ 1 |
| 水(H ₂ O)含量(体积分数)/10 ⁻⁶ | ≤ 3 |
| 颗粒 | 供需双方商定 |

4 试验方法

4.1 抽样、判定和复验

4.1.1 锆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。

4.1.2 锆烷采样安全应符合 GB/T 3723 的相关规定。

4.2 锆烷纯度

锆烷纯度按式(1)计算:

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

式中:

- ϕ —— 锆烷纯度(体积分数)/10⁻²;
- 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 —— 一氧化碳含量(体积分数)/10⁻⁶;
- ϕ_4 —— 二氧化碳含量(体积分数)/10⁻⁶;
- ϕ_5 —— 甲烷含量(体积分数)/10⁻⁶;
- ϕ_6 —— 水含量(体积分数)/10⁻⁶。

4.3 锆烷尾气处理措施

测定锆烷中杂质含量时,应有锆烷尾气处理措施。

4.4 氢、氧(氩)、氮、一氧化碳、二氧化碳、甲烷的测定

按 GB/T 28726 规定的切割进样的方法测定锆烷中的氧(氩)、氮、一氧化碳、二氧化碳、甲烷含量。

预分离柱:长约 2 m、内径 2 mm 的不锈钢管,内装约粒径为 0.18 mm~0.25 mm 的酸化 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。该柱用于分析氢、氧(氩)、氮、一氧化碳、甲烷含量。

色谱柱 II:长约 2 m、内径 2 mm 的不锈钢管,内装粒径为 0.18 mm~0.25 mm 的酸化 Porapak Q,或其他等效色谱柱。该柱用于分析二氧化碳含量。

标准样品:组分含量的体积分数为(1~5)×10⁻⁶,或与样品其中的组分含量相近,平衡气为氮。

允许采用其他等效的方法测定锆烷中的氢、氧(氩)、氮、一氧化碳、二氧化碳、甲烷含量。当以上测定结果有异议时,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 5832.3 规定的方法或其他等效的方法测定锆烷的水含量。当以上测定结果有异议时,以 GB/T 5832.3 规定的方法为仲裁方法。

5 标志、包装、贮运及安全

5.1 标志、包装及贮运

5.1.1 锆烷的充装及贮运应符合《气瓶安全监察规程》、《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 包装锆烷的气瓶应符合 GB 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 CGA350。

5.1.4 应防止瓶口被污染和泄漏。

5.1.5 锆烷的充装应符合 GB 14193 的相关规定。

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

5.1.7 包装容器上应标明“电子锆烷”字样。

5.1.8 瓶装锆烷的最大充装量按式(2)计算:

$$m = F_r \cdot V \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

m ——气瓶内锆烷的质量,单位为千克(kg);

F_r ——锆烷的充装系数($F_r=0.05$),单位为千克每升(kg/L);

V ——气瓶标明的内容积,单位为升(L)。

5.1.9 锆烷的保存期限按 GB/T 26571 规定执行。

5.1.10 锆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。

5.1.11 锆烷产品应存放在阴凉、干燥、通风的库房内,严禁暴晒,远离热源。

5.2 安全警示

5.2.1 锆烷在常温常压下为具有刺鼻气味的无色有毒气体,极易燃。气体比空气重,可能沿地面流动,可能造成远处着火。与空气接触时,锆烷可能自燃。加热到 350 °C 以上和与氧化剂,如硝酸接触时,锆烷发生分解。

5.2.2 与锆烷接触时,不应使用明火、不应有火花和不应吸烟。若发生火灾,应切断气源,如对周围环境无危险,让火自行燃尽。其他情况用雾状水,抗溶性泡沫灭火。

5.2.3 时间加权平均接触限值: 0.2×10^{-6} (体积分数), 0.63 mg/m^3 。

注:时间加权平均接触限值:正常 8 h 工作日或 40 h 工作周的时间加权平均含量。

5.2.4 锆烷刺激眼睛、皮肤和呼吸道,可能对血液有影响,导致血细胞损害。接触可能造成死亡。

5.2.5 泄漏时,应迅速撤离危险区域。

5.2.6 接触锆烷时,推荐使用带有隔绝式呼吸器的气密式化学防护服。

5.2.7 分析系统应保证密闭。取样、置换过程的锆烷尾气,都应经解毒处理后再放空。设备、仪器在通

锺烷之前,应用干燥的惰性气体或氮气吹洗,管线应经过检漏。

5.2.8 锺烷的物理化学性质参见附录 A。

5.2.9 锺烷生产企业应为用户提供安全技术说明书。

附 录 A
(资料性附录)
锆烷的物理化学性质

锆烷的物理化学性质见表 A.1。

表 A.1 锆烷的物理化学性质

| | | |
|----|---|-------------------------------|
| 1 | 名称 | 锆烷 |
| 2 | 化学式 | GeH ₄ |
| 3 | CAS注册号 | 7782-65-2 |
| 4 | 熔点 | 107.26 K, -165.89 °C |
| 5 | 沸点, 101.325 kPa(1 atm)时 | 185 K, -88.15 °C |
| 6 | 临界温度 | 308 K, 34.85 °C |
| 7 | 临界压力 | 55.50 × 10 ⁵ Pa |
| 8 | 临界体积 | 140 cm ³ /mol |
| 9 | 临界密度 | 0.547 4 g/cm ³ |
| 10 | 临界压缩系数 | 0.303 |
| 11 | 偏心因子 | 0.151 |
| 12 | 液体密度, 25 °C时 | 0.859 g/cm ³ |
| 13 | 液体热膨胀系数, 25 °C时 | 0.012 971/°C |
| 14 | 表面张力, 25 °C时 | 0.836 × 10 ⁻³ g/cm |
| 15 | 气体密度, 101.325 kPa 和 21.1 °C时 | 3.174 kg/m ³ |
| 16 | 气体相对密度, 101.325 kPa 和 21.1 °C时(空气=1) | 2.646 |
| 17 | 汽化热, 沸点下 | 188.54 kJ/kg |
| 18 | 熔化热, 熔点下 | 10.91 kJ/kg |
| 19 | 气体定压比热容 C _p , 25 °C时 | 0.602 kJ/(kg · K) |
| 20 | 气体定容比热容 C _v , 25 °C时 | 0.493 kJ/(kg · K) |
| 21 | 气体比热容之比, C _p /C _v | 1.22 |
| 22 | 液体比热容, 0 °C时 | 1.032 kJ/(kg · K) |
| 23 | 固体比热容, -133 °C时 | 0.796 kJ/(kg · K) |
| 24 | 气体熵, 25 °C时 | 217.12 J/(mol · K) |
| 25 | 气体生成熵, 25 °C时 | -75.8 J/(mol · K) |
| 26 | 气体生成焓, 25 °C时 | 90.8 kJ/mol |
| 27 | 气体吉布斯生成能, 25 °C时 | 113.4 kJ/mol |
| 28 | 液体体积 | 55.645 cm ³ /mol |
| 29 | 气体热导率, 25 °C时 | 0.013 45 W/(m · K) |
| 30 | 液体热导率, 0 °C时 | 0.096 9 W/(m · K) |