



中华人民共和国国家标准

GB/T 31058—2014

电子工业用气体 四氟化硅

Gases for electronic industry—Silicon tetrafluoride

2014-12-22 发布

2015-07-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

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:核工业理化工程研究院华核新技术开发公司、佛山市华特气体有限公司、绿菱电子材料(天津)有限公司、上海华爱色谱分析技术有限公司、贵州大学、西南化工研究设计院有限公司。

本标准主要起草人:邓建平、李于教、傅铸红、汤有伦、崔学文、方华、唐安江、周鹏云。

电子工业用气体 四氯化硅

1 范围

本标准规定了四氯化硅的技术要求、试验方法、标志、包装、运输和贮存等内容。

本标准适用于萤石硫酸法、六氟硅酸盐热分解法、单质硅直接氟化法制备的四氯化硅。它主要用作电子工业中等离子蚀刻、发光二极管 P 形掺杂、离子注入工艺、外延沉积扩散的硅源和光导纤维用高纯石英玻璃的原料,也是生产多晶硅的重要原料。

分子式:SiF₄。

相对分子质量:104.0786128(按 2009 年国际原子相对质量)。

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 7144 气瓶颜色标志

GB 14194 永久气体充装规定

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—2012 气体分析 氦离子化气相色谱法

GB/T 28727 气体分析 硫化物的测定 火焰光度气相色谱法

气瓶安全监察规程(2000 版)

危险化学品安全管理条例(2002 版)

特种设备安全监察条例(2009 版)

3 技术要求

四氯化硅的技术要求应符合表 1 的要求。

表 1 技术指标

项 目	指 标
四氯化硅纯度(体积分数)/10 ⁻²	≥ 99.99 99.999
氢(H ₂)含量(体积分数)/10 ⁻⁶	< 2 1
(氧+氩)(O ₂ +Ar)含量(体积分数)/10 ⁻⁶	< 20 0.5
氮(N ₂)含量(体积分数)/10 ⁻⁶	< 60 4

表 1 (续)

项 目		指 标	
一氧化碳(CO)含量(体积分数)/10 ⁻⁶	<	5	0.1
二氧化碳(CO ₂)含量(体积分数)/10 ⁻⁶	<	15	0.3
甲烷(CH ₄)含量(体积分数)/10 ⁻⁶	<	10	1
硫化氢(H ₂ S)含量 ^a (体积分数)/10 ⁻⁶	<	1	0.1
二氧化硫(SO ₂)含量 ^a (体积分数)/10 ⁻⁶	<	1	0.1
总杂质含量(体积分数)/10 ⁻⁶	≤	100	10
六氟二甲基硅醚		供需双方商定	供需双方商定
As、B、P		供需双方商定	供需双方商定
颗粒		供需双方商定	供需双方商定
^a 适用于萤石硫酸法制备的产品。			

4 试验方法

4.1 抽样、判定和复验

4.1.1 从同一来源稳定充装的四氟化硅气体构成一批。纯度为 99.99×10^{-2} (体积分数) 的四氟化硅抽样瓶数按表 2 规定从每批产品中随机抽样。当检验结果有一项不符合本标准要求时,则应重新加倍随机抽样并进行复验,复验结果有一项不符合本标准要求时,则判定该批产品不合格。

表 2 瓶装四氟化硅产品抽样表

每批产品气瓶数	最少抽样气瓶数
1	1
2~8	2
9~15	3
16~25	5
>25	7

4.1.2 纯度为 99.999×10^{-2} (体积分数) 的四氟化硅产品应逐瓶检验。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。

4.1.3 四氟化硅采样安全应符合 GB/T 3723 中的相关规定。

4.2 四氟化硅纯度

4.2.1 总杂质含量按式(1)计算:

$$\Phi_9 = \Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3 + \Phi_4 + \Phi_5 + \Phi_6 + \Phi_7 + \Phi_8 \dots\dots\dots (1)$$

式中:

Φ_9 ——总杂质含量(体积分数),10⁻⁶;

Φ_1 ——氢气的含量(体积分数),10⁻⁶;

- Φ_2 ——氮气的含量(体积分数), 10^{-6} ;
 Φ_3 ——氧+氩的含量(体积分数), 10^{-6} ;
 Φ_4 ——一氧化碳的含量(体积分数), 10^{-6} ;
 Φ_5 ——二氧化碳的含量(体积分数), 10^{-6} ;
 Φ_6 ——甲烷含量(体积分数), 10^{-6} ;
 Φ_7 ——硫化氢含量(体积分数), 10^{-6} ;
 Φ_8 ——二氧化硫含量(体积分数), 10^{-6} 。

4.2.2 四氟化硅纯度按式(2)计算:

$$\Phi = 100 - \Phi_9 \times 10^{-4} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

Φ ——四氟化硅纯度(体积分数), 10^{-2} 。

4.3 氢、氧+氩、氮、一氧化碳、甲烷、二氧化碳含量的测定

按 GB/T 28726—2012 规定的切割进样的方法测定四氟化硅中的氢、氧+氩、氮、一氧化碳、二氧化碳、甲烷含量。

预分离柱:长约 5 m、内径约 2 mm 的 316 L 不锈钢管,内装约粒径为 0.18 mm~0.25 mm 的 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 316 L 不锈钢柱,内装粒径为 0.18 mm~0.25 mm 的 5 A 分子筛,或其他等效色谱柱。该柱用于分析氢、氧+氩、氮含量。

色谱柱 II:长约 2 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 DB,或其他等效色谱柱。该柱用于分析一氧化碳、甲烷、二氧化碳含量。

标准样品:组分含量的体积分数为 $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-6}$,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四氟化硅中的氢、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,本标准规定的方法为仲裁方法。

4.4 硫化氢、二氧化硫含量的测定

按 GB/T 28727 规定的方法测定四氟化硅中的硫化氢、二氧化硫含量。

预分离柱:长约 5 m、内径约 2 mm 的聚四氟乙烯管,内装约粒径为 0.18 mm~0.25 mm 的 Porapak Q(一种高分子聚合物),或其他等效色谱柱。

色谱柱:长约 3 m、内径约 2 mm 的聚四氟乙烯管,内装粒径为 0.18 mm~0.25 mm 的 GDX-303,或其他等效色谱柱。

标准样品:组分含量的体积分数为 $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-6}$,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四氟化硅中的硫化氢、二氧化硫含量。当以上测定结果有异议时,本标准规定的方法为仲裁方法。

5 包装、标志、贮运及安全

5.1 包装、标志及贮运

5.1.1 四氟化硅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 包装四氟化硅的气瓶应符合 GB 5099 的规定。

5.1.3 推荐使用经过内表面处理的气瓶,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 CGA330。

5.1.4 应防止瓶口被污染和泄漏。

5.1.5 四氟化硅的充装应符合 GB 14194 的相关规定。

5.1.6 四氟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 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“电子四氟化硅”字样。

5.1.8 四氟化硅的保存期限按 GB/T 26571 规定执行。

5.1.9 四氟化硅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;
- 生产日期或批号、充装质量(kg);
- 本标准编号及技术指标、检验员号。

5.1.10 四氟化硅产品应存放在阴凉、干燥、通风的库房内,严禁曝晒,远离热源、油污环境,定期用卤素检漏仪检查、消漏。

5.2 安全警示

5.2.1 四氟化硅在常温常压下为具有窒息性刺激臭的无色气体,空气中不燃烧。在湿空气中能形成白色烟雾,水解后生成 HF 和氟硅酸。

5.2.2 四氟化硅遇水分解生成的氟化氢等氟化物对人体产生毒作用。它对皮肤、眼睛和呼吸道黏膜产生刺激和附属作用,能引起流泪、眼痛、咳嗽、呼吸困难、肺水肿等症状。长期接触可引起牙齿酸蚀症及骨硬化症。

5.2.3 对干燥的四氟化硅可使用大多数通用金属材料,对潮湿的气体可以用蒙乃尔等合金。

5.2.4 灭火方法:消防人员必须穿全身防火防毒服,在上风向灭火。切断气源。喷水冷却容器,可能的话将容器从火场移至空旷处。灭火剂为雾状水、干粉、砂土。

5.2.5 泄漏应急处理:迅速撤离泄漏污染区人员至上风处,并立即隔离,严格限制出入。应急处理人员应穿戴配备正压自给式呼吸器的化学防护服(完全隔离)。从上风处进入现场。尽可能切断泄漏源。合理通风,加速扩散。构筑围堤或挖坑收容产生的大量废水。漏气容器要妥善处理,修复、检验后再用。

5.2.6 操作注意事项:严加密闭,提供充分的局部排风和全面通风。操作人员必须经过专门培训,严格遵守操作规程。建议操作人员穿戴配备正压自给式呼吸器的化学防护服,戴橡胶手套。防止气体泄漏到工作场所空气中。避免与酸类接触。尤其要注意避免与水接触。搬运时轻装轻卸,防止钢瓶及附件破损。配备泄漏应急处理设备。

贮存注意事项:贮存于阴凉、干燥、通风良好的库房。远离火种、热源。库温不宜超过 30℃。应与酸类、食用化学品分开存放,切忌混贮。贮区应备有泄漏应急处理设备。
