

ICS 71.100.20
G 86



中华人民共和国国家标准

GB/T 26250—2010

电子工业用气体 砷化氢

Gases for electronic industry—Arsine

2011-01-14 发布

2011-05-01 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

本标准的附录 A 和附录 B 为规范性附录。

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。

本标准由全国半导体设备和材料标准化技术委员会气体分技术委员会(SAC/TC 203/SC 1)归口。

本标准起草单位:西南化工研究设计院、上海华爱色谱分析技术有限公司、光明化工研究设计院。

本标准主要起草人:孙福楠、方华、周鹏云、庄鸿涛、李建浩。

电子工业用气体 砷化氢

1 范围

本标准规定了砷化氢的技术要求、试验方法以及包装、标志、贮运及安全。

本标准适用于砷化合物与酸反应获得的砷化氢。在半导体器件制备过程中,砷化氢用于掺杂以及化合物半导体外延。

分子式:AsH₃。

相对分子质量:77.945 42(按 2007 年国际相对原子质量计算)。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

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 5832.1 气体湿度的测定 第 1 部分:电解法

GB 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 11640 铝合金无缝气瓶

GB 14193 液化气体气瓶充装规定

GB/T 26571 特种气体储存期规范

《气瓶安全监察规程》(国家质量监督检验检疫总局发布,2000 年)

3 技术要求

砷化氢的质量应符合表 1 的要求。

表 1 技术指标

项 目	指 标
砷化氢(AsH ₃)纯度(体积分数)/10 ⁻²	≥ 99.999
氧(O ₂)+氩(Ar)含量(体积分数)/10 ⁻⁶	< 1
氮(N ₂)含量(体积分数)/10 ⁻⁶	< 3
一氧化碳(CO)含量(体积分数)/10 ⁻⁶	< 1
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
磷化氢(PH ₃)含量(体积分数)/10 ⁻⁶	< 0.5
总杂质含量(体积分数)/10 ⁻⁶	≤ 10
颗粒	供需双方商定
金属离子	供需双方商定

4 试验方法

4.1 检验规则

4.1.1 砷化氢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 砷化氢采样安全应符合 GB/T 3723 的相关规定。

4.2 砷化氢纯度

砷化氢纯度按式(1)计算:

$$\Phi = 100 - (\Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3 + \Phi_4 + \Phi_5 + \Phi_6 + \Phi_7) \times 10^{-4} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

Φ ——砷化氢纯度(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} ;

Φ_7 ——磷化氢含量(体积分数), 10^{-6} 。

4.3 放空

测定砷化氢中的杂质含量时,应有砷化氢尾气解毒处理措施。

4.4 氧+氩、氮的测定

4.4.1 氧+氩、氮的测定见附录 A。

4.4.2 允许采用其他等效的方法测定砷化氢中的氧+氩、氮含量。当对测定结果有异议时,以本标准

4.4.1 规定的方法为仲裁方法。

4.5 一氧化碳、二氧化碳、甲烷的测定

按 GB/T 8984 规定并采用预切割技术测定砷化氢中的微量一氧化碳、二氧化碳、甲烷含量。

预分离柱:长约 0.5 m、内径 2 mm 的不锈钢柱,内装粒径为 0.18 mm~0.25 mm 的 Porapak QS,色谱柱在 180 °C 通载气活化约 2 h。或其他等效色谱柱。

允许采用其他等效的测定方法。当对测定结果有异议时,以 GB/T 8984 规定的方法为仲裁方法。

4.6 气体标准样品

组分含量的体积分数为 $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-6}$,平衡气为氦。

4.7 水含量的测定

按 GB/T 5832.1 规定的方法或其他等效的方法测定砷化氢中的水含量。当对测定结果有异议时,以 GB/T 5832.1 规定的方法为仲裁方法。

4.8 磷化氢含量的测定

4.8.1 磷化氢的测定见附录 B。

4.8.2 允许采用其他等效的方法测定砷化氢中的磷化氢含量。当对测定结果有异议时,以本标准

4.8.1 规定的方法为仲裁方法。

4.9 金属离子含量的测定

采用等离子发射光谱-质谱检测仪(ICP-MS)测定。

4.10 颗粒的测定

采用光散射原理设计的颗粒计数器测定。

5 包装、标志、贮运及安全

5.1 包装、标志及贮运

5.1.1 砷化氢的充装及贮运应符合《气瓶安全监察规程》的相关规定。

5.1.2 包装砷化氢的气瓶应符合 GB 5099、GB/T 11640 的规定。

5.1.3 推荐使用进行内表面处理的气瓶。瓶阀推荐使用 DISS632。

5.1.4 应防止瓶口被污染和泄漏。

5.1.5 砷化氢的充装应符合 GB 14193 的相关规定。

5.1.6 气瓶颜色标志应符合 GB 7144 的规定。

5.1.7 运输时,砷化氢气瓶上应附有 GB 190 中指定的标志。

5.1.8 包装容器上应标明“电子砷化氢”字样。

5.1.9 瓶装砷化氢的最大充装量按式(2)计算:

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

式中:

m ——气瓶内砷化氢的质量,单位为千克(kg);

V ——气瓶标明的内容积,单位为升(L);

F_r ——砷化氢的充装系数,1.16 kg/L;

5.1.10 砷化氢的充装量按实际称量的质量计。

5.1.11 砷化氢的保存期限按 GB/T 26571 规定执行。

5.1.12 砷化氢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);

——本标准号及技术指标,检验员号。

5.1.13 砷化氢产品应存放在阴凉、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 砷化氢是一种无色具有大蒜臭味的剧毒气体;加热时和在光与潮湿空气的作用下,分解生成砷有毒烟雾;与强氧化剂反应,有爆炸的危险;受撞击、摩擦和震动时,可能发生爆炸性分解。

5.2.2 与砷化氢接触时,不应使用明火、不应有火花和不应吸烟。着火时,应喷雾状水保持钢瓶冷却,应用干粉、二氧化碳灭火。

5.2.3 砷化氢可能对血液有影响,导致红细胞破坏和肾衰竭。液体迅速蒸发可能引起冻伤。接触可能导致死亡。砷化氢是致癌物。

5.2.4 接触限值: 0.05×10^{-6} (体积分数)(时间加权平均值)。

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浓度。

5.2.5 冻伤时应用大量水冲洗,不应脱去衣物,应及时治疗。

5.2.6 泄漏时,人员应撤离危险区域! 移除全部引燃源。如果为液态,应关闭钢瓶或转移到露天和安全场所。不应冲入下水道。不应直接向液体上喷水。不应让砷化氢进入环境。

5.2.7 接触砷化氢时,推荐使用带有隔绝式呼吸器的气密式化学防护服。

5.2.8 储存条件应为阴凉场所。保持通风。

5.2.9 分析系统应保证密闭。取样、置换过程的砷化氢尾气,都应经解毒处理后再放空。设备、仪器在通砷化氢之前,应用干燥的载气吹洗,管线应经过检漏。

5.2.10 砷化氢生产企业应为用户提供安全技术说明书。

附录 A

(规范性附录)

砷化氢中氧+氫、氮的测定

A.1 仪器

采用配备氦离子化检测器的气相色谱仪测定砷化氢中的氧+氫、氮。

仪器检测限： 0.1×10^{-6} (体积分数)。

A.2 方法提要

以高纯氦经净化后作载气,采用配备氦离子化检测器的气相色谱仪,对样品应用主组分切割(除)等处理后采用气相色谱法定量、定性分析样品中的目标组分。

A.3 测定条件

A.3.1 载气:高纯氦,经纯化器纯化。其流速参照相应的仪器说明书。

A.3.2 辅助气:需要采用辅助气的仪器按仪器说明书使用辅助气。

A.3.3 色谱柱:

预分离柱:长约 0.5 m、内径 2 mm 的不锈钢柱,内装粒径为 0.18 mm~0.25 mm 的 Porapak QS,色谱柱在 180 °C 通载气活化约 2 h。或其他等效色谱柱。该柱用于预分离。

分析柱:长约 2 m、内径 2 mm 的不锈钢柱,内装粒径为 0.18 mm~0.25 mm 的 13X 分子筛,色谱柱在 280 °C~300 °C 通载气活化约 4 h。或其他等效色谱柱。该柱用于分析氧+氫、氮组分。

A.3.4 气体标准样品:

气体标准样品中的组分含量(体积分数)为 $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-6}$,平衡气为氦。

A.3.5 其他条件:载气净化器温度、色谱柱温度、检测器温度、样气流量等其他条件参考仪器说明书。

A.3.6 参考的切割气路流程示意图请见图 A.1。

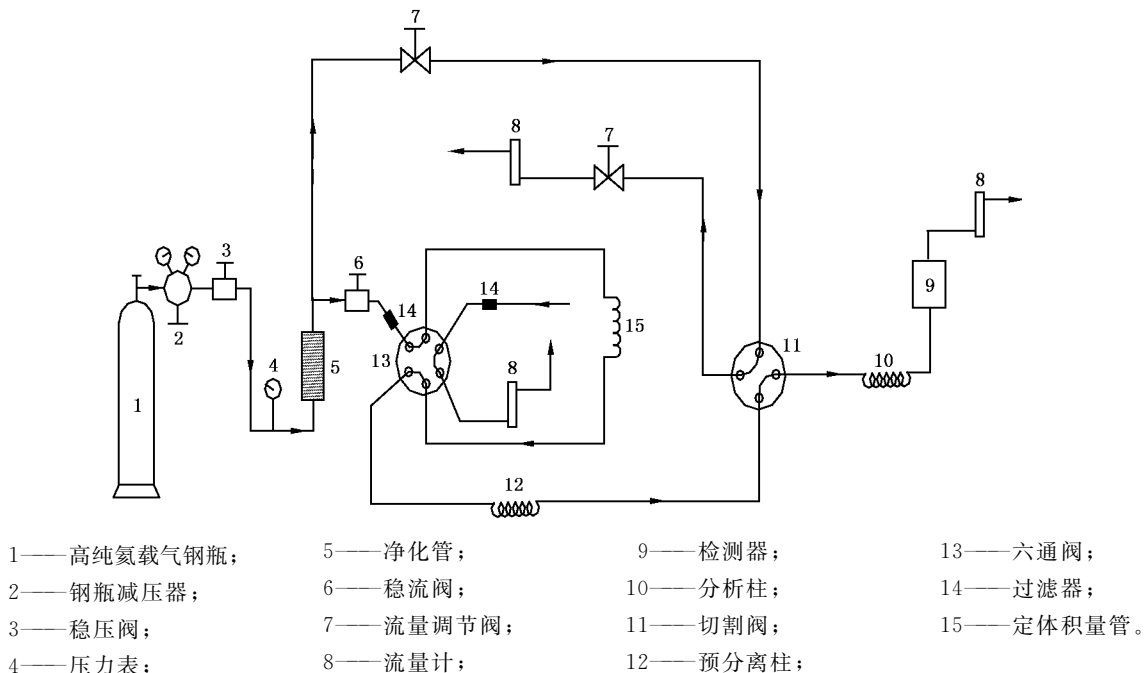


图 A.1 切割气路流程示意图

A.4 分析步骤

开启仪器至稳定后按仪器说明书的操作步骤完成样品分析。

平行测定气体标准样品和样品气至少两次,记录色谱响应值,直至相邻两次测定的相对偏差不大于 10×10^{-2} ,取其平均值。

A.5 结果处理

氧(氩)、氮的含量按式(A.1)计算:

$$\Phi_i = \frac{A_i}{A_s} \times \Phi_s \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

Φ_i ——样品气中被测组分的含量(体积分数), 10^{-6} ;

A_i ——样品气中被测组分的响应值;

A_s ——气体标准样品中相应已知组分的响应值;

Φ_s ——气体标准样品中相应已知组分的含量(体积分数), 10^{-6} 。

附录 B
(规范性附录)
砷化氢中磷化氢的测定

B.1 仪器

采用配备火焰光度检测器的气相色谱仪测定砷化氢中的磷化氢。
检测限： 0.01×10^{-6} (体积分数)。

B.2 原理

磷化物在富氢火焰中生成激发态的 HPO^+ 分子,当其返回基态时发射出 480 nm~580 nm 的特征分子光谱,在 526 nm 处有最大峰值,经滤光片除去其他波长的光线后,用光电倍增管把光信号转换成电信号并加以放大给出色谱响应信号。响应与磷化氢的含量成正比。

B.3 测定条件

B.3.1 载气:高纯氮。

B.3.2 燃气:纯氢。

B.3.3 助燃气:空气或氧气。

B.3.4 色谱柱:长约 1.5 m、内径 3 mm 的聚四氟乙烯柱,内装粒径为 0.18 mm~0.25 mm 的 GDX-301 高分子多孔微球载体,色谱柱在 100 °C~120 °C 通载气活化约 8 h。或其他等效色谱柱。

B.3.5 气体标准样品

气体标准样品中的组分含量(体积分数)为 $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-6}$,平衡气为氮。

B.3.6 其他条件:色谱柱温度、检测器温度、样气流量等其他条件参考仪器说明书。

B.4 分析步骤

开启仪器至稳定后按仪器说明书的操作步骤完成样品分析。

平行测定气体标准样品和样品气至少两次,记录色谱响应值,直至相邻两次测定的相对偏差不大于 10%时,取其平均值。

B.5 结果处理

磷化氢的含量按式(B.1)计算:

$$\Phi_i = \frac{A_i}{A_s} \times \Phi_s \dots\dots\dots (B.1)$$

式中:

Φ_i ——样品气中被测组分的含量(体积分数), 10^{-6} ;

A_i ——样品气中被测组分的响应值;

A_s ——气体标准样品中相应已知组分的响应值;

Φ_s ——气体标准样品中相应已知组分的含量(体积分数), 10^{-6} 。