

前 言

本标准是根据我国三氯化硼的生产水平和实际使用情况而制定的,主要技术内容包括适用范围、技术要求、检验方法、检验规则、安全要求以及产品包装、标志、储存、运输等。

本标准的附录 A 是提示的附录。

本标准于 1999 年 9 月 16 日首次发布。

本标准由国家石油和化学工业局提出。

本标准由西南化工研究设计院归口。

本标准起草单位:光明化工研究设计院。

本标准参加起草单位:西南化工研究设计院、北京有色金属研究总院。

本标准主要起草人:张 琳、赵 敏、蔡体杰。

本标准参加起草人:朱心才、蒋文全、余中玉。

中华人民共和国国家标准

电子工业用气体 三氯化硼

GB/T 17874—1999

Gases for electronic industry—Boron trichloride

分子式: BCl_3

相对分子质量: 117.169 (按 1997 年国际相对原子质量)

101.3 kPa 下的沸点: 12.4℃

1 范围

本标准规定了电子工业用三氯化硼气体的要求、检验方法、检验规则以及包装、标志、运输、贮存和安全要求。

本标准适用于以粗制三氯化硼为原料,采用吸附、蒸馏的方法提纯制得的三氯化硼,主要用于电子工业硅半导体器件和集成电路生产所用的扩散、离子注入、干法蚀刻等工艺。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB 190—1990 危险货物包装标志

GB 5099—1994 钢质无缝气瓶

GB/T 5274—1985 气体分析 校准用混合气体的制备 称量法

GB 7144—1986 气瓶颜色标记

GB/T 7445—1995 纯氢、高纯氢和超纯氢

GB/T 8980—1998 高纯氮

GB 11640—1989 铝合金无缝气瓶

3 要求

三氯化硼的技术指标应符合表 1 的要求,其中金属和颗粒的要求及其检验方法由供方和用户商定。

表 1 技术指标

项 目	指 标
三氯化硼纯度, 10^{-2} (V/V) \geq	99.999
氧和氩(以氧计)含量, 10^{-6} (V/V) \leq	2
氮含量, 10^{-6} (V/V) \leq	4
一氧化碳含量, 10^{-6} (V/V) \leq	0.2
二氧化碳含量, 10^{-6} (V/V) \leq	0.5
甲烷含量, 10^{-6} (V/V) \leq	0.5

国家质量技术监督局 1999-09-16 批准

2000-06-01 实施

4 检验方法

4.1 三氯化硼的纯度

三氯化硼的纯度按式(1)计算:

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

式中: ϕ ——三氯化硼纯度, $10^{-2}(V/V)$;

ϕ_1 ——氧(氩)含量, $10^{-6}(V/V)$;

ϕ_2 ——氮含量, $10^{-6}(V/V)$;

ϕ_3 ——一氧化碳含量, $10^{-6}(V/V)$;

ϕ_4 ——二氧化碳含量, $10^{-6}(V/V)$;

ϕ_5 ——甲烷含量, $10^{-6}(V/V)$ 。

4.2 氧(氩)和氮含量的测定

4.2.1 方法与仪器

采用配有热导(或氩离子化)检测器的气相色谱仪,辅助配有低温捕集分离装置及切割反吹气路。气相色谱流程示意图见附录 A(提示的附录)的图 A1。

4.2.2 测定参考条件

a) 检测限:氧小于或等于 $0.5 \times 10^{-6}(V/V)$;氮小于或等于 $1 \times 10^{-6}(V/V)$;

b) 色谱柱:柱 1 为长 0.5 m、内径 3 mm 的不锈钢柱,内装 0.17~0.25 mm 的 6201 担体;柱 2 为长 2 m、内径 3 mm 的不锈钢柱,内装 0.17~0.25 mm 的 13x 分子筛;

c) 载气:高纯氢,符合 GB/T 7445 的规定,并经过纯化后,其中氧、氮杂质含量应比待测样品低约一个数量级;

d) 载气流量:约 35 mL/min;

e) 反吹气:与载气要求相同;

f) 反吹气流量:约 70 mL/min;

g) 进样体积:3~5 mL;

h) 色谱柱温度:柱 1,约 -40°C ;柱 2,室温。

4.2.3 测定步骤

4.2.3.1 测定

按色谱仪使用说明书开启仪器,调整各项操作条件至选定值。仪器工作稳定后,在常温下,将样品气瓶经针型减压阀及金属连接管与分析系统相联。采用升、降压方法充分置换取样系统并取得代表样后,向色谱仪进样。此时图 A1 中四通阀 10 处于分析状态。测量并记录氧、氮峰的保留时间和峰面积 A_i (或峰高 h_i)。为防止柱 1 饱和,一般进样 20 次后,用切割反吹法吹除其中的 BCl_3 ,此时四通阀 10 处于切割状态。

4.2.3.2 标定

采用称重法配制的标准混合气定标。配制按 GB/T 5274 规定进行,氢为底气。其中氧和氮的含量为 $(5\sim 10) \times 10^{-6}(V/V)$ 。按 4.2.3.1 步骤测定氧和氮的保留时间及峰面积 A_i (或峰高 h_i)。

4.2.4 结果计算

4.2.4.1 以两次平行测定的算术平均值为测定结果,平行测定的相对偏差不大于 10%。

4.2.4.2 三氯化硼中氧(氩)、氮含量按式(2)计算:

$$\phi_i = \phi_{i,s} \cdot A_i / A_{i,s} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中: ϕ_i ——样品气中被测组分 i 的含量, $10^{-6}(V/V)$;

$\phi_{i,s}$ ——标准气中被测组分 i 的含量, $10^{-6}(V/V)$;

A_i ——样品气中被测组分 i 的色谱峰面积, mm^2 (或峰高, mm);

$A_{i,}$ ——标准气中被测组分 i 的色谱峰面积, mm^2 (或峰高, mm)。

4.3 一氧化碳、二氧化碳、甲烷含量的测定

4.3.1 方法及仪器

采用配有甲烷转化器和氢火焰离子化检测器的气相色谱仪, 辅助配有切割反吹气路。气相色谱流程示意图见附录 A (提示的附录) 图 A2。

4.3.2 测定参考条件

- a) 检测限: 一氧化碳小于或等于 0.1×10^{-6} (V/V), 二氧化碳和甲烷小于或等于 0.2×10^{-6} (V/V);
- b) 载气: 高纯氢, 符合 GB/T 8980 的规定, 并经纯化后, 其中一氧化碳、二氧化碳、甲烷含量均应不大于 0.1×10^{-6} (V/V); 流量 30~40 mL/min;
- c) 稀释气: 高纯氮, 符合 GB/T 8980 的规定, 其中甲烷含量应不大于 0.1×10^{-6} (V/V), 流量 30~40 mL/min;
- d) 助燃气: 空气, 流量 350~400 mL/min;
- e) 反吹气: 纯度不低于 99.999×10^{-2} (V/V) 氢, 流量 40~60 mL/min;
- f) 色谱柱: 长 2 m、内径 3 mm 的不锈钢柱, 内装 0.25~0.40 mm 的 GDX-401, 柱温为常温;
- g) 转化柱: 长 300 mm、内径 3 mm 的不锈钢柱, 内装 0.25~0.40 mm 的甲烷化镍催化剂。在使用温度下, 转化率应不低于 95%。柱温为 $370^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$;
- h) 进样体积: 1~3 mL。

4.3.3 测定步骤

4.3.3.1 测定

按色谱仪使用说明书启动仪器, 调整各项操作条件至选定值。待仪器工作稳定后进样。此时图 A2 中四通阀 6、7 处于分析状态。测量并记录各被测组分的保留时间和色谱峰面积 (或峰高)。待二氧化碳出峰完毕, 使四通阀 6、7 处于切割状态, 反吹掉 BCl_3 。

4.3.3.2 标定

采用称重法配制的标准混合气定标。配制按 GB/T 5274 的规定进行, 氢为底气, 其中一氧化碳、二氧化碳和甲烷的含量约为 5×10^{-6} (V/V)。按 4.3.3.1 相同的方法进样并测量其保留时间和色谱峰面积 (或高峰)。

4.3.4 结果计算

测定结果按 4.2.4.2 条式 (2) 计算。

5 检验规则

5.1 三氯化硼的质量由生产厂的质量监督部门进行检验, 保证出厂产品质量符合本标准要求。

5.2 瓶装三氯化硼的质量要逐瓶检验, 当检验结果有一项指标不符合本标准要求时, 则该瓶产品不合格。

5.3 用户有权按本标准规定进行验收。

5.4 当供需双方对产品质量发生异议时, 可由双方共同验收或提交仲裁。

6 包装、标志、运输及贮存

6.1 气瓶的使用、运输及贮存应符合《气瓶安全监察规程》和《危险货物运输规则》等有关规定。

6.2 包装标志应符合 GB 190 的规定。

6.3 充装三氯化硼的气瓶应符合 GB 11640 或 GB 5099 的规定。气瓶漆色标记应符合 GB 7144 的规定。

6.4 充装三氯化硼的气瓶瓶阀及瓶颈螺纹连接处不得泄漏。必须戴好安全帽。

6.5 气瓶 (含返回气瓶) 在充装前应进行加热、抽空处理。

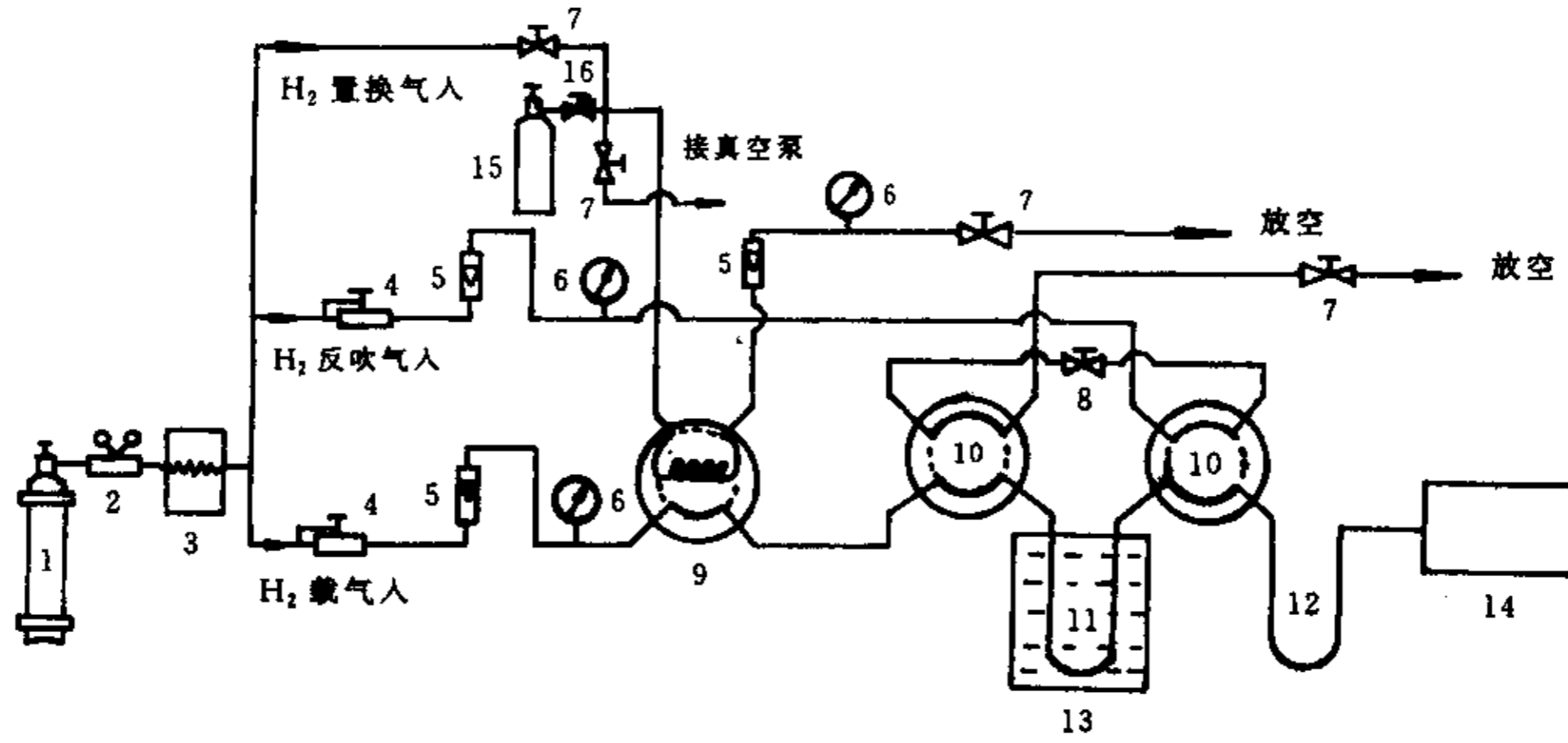
- 6.6 气瓶中三氯化硼的充装量按实际称量计,充装系数不大于 1.1 kg/L。
- 6.7 装有三氯化硼的气瓶应贮存在带棚的库房内,并远离热源。环境温度始终保持低于 60℃。在用气瓶应放在强制通风的室内。贮存期为一年。
- 6.8 出厂产品必须附有质量分析结果报告单和产品合格证。合格证内容应包括:
- a) 生产厂厂名;
 - b) 产品名称;
 - c) 气瓶瓶号;
 - d) 生产日期;
 - e) 充装量(kg),压力(MPa);
 - f) 本标准代号等。

7 安全要求

- 7.1 三氯化硼是一种无色气体,在潮气中冒白烟,遇水分解并有刺激性气味,不燃烧,有毒,湿气体有强烈的腐蚀性。使用时应戴皮手套、防护眼镜及脸部防护装置,防止身体与三氯化硼接触。
- 7.2 工作地点附近,应备有正压呼吸器或带空气管线的面部呼吸器。
- 7.3 不允许将三氯化硼气体从一个气瓶随意转移到另一气瓶中,不能任意将气瓶增压。
- 7.4 设备、仪器在通入三氯化硼之前,要用干燥的惰性气体吹洗,管线要经过检漏。
- 7.5 测定装置的减压器、阀门及管线应选用耐腐蚀的不锈钢制作。
- 7.6 排放的三氯化硼,必须用苛性钾等碱性水溶液进行吸收、中和处理,并确保吸收剂、中和剂有效、可靠。

附录 A
(提示的附录)
色谱分析流程示意图

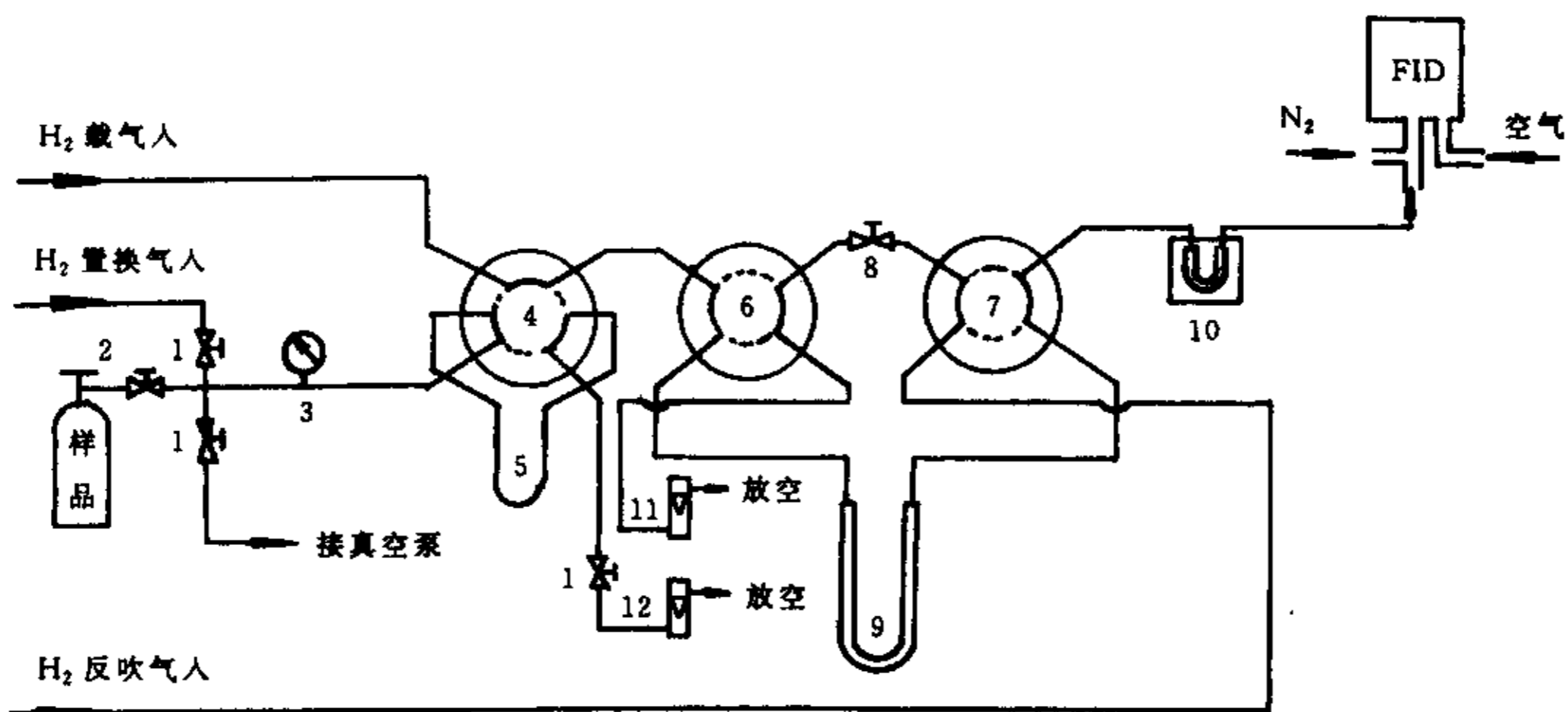
A1 氧(氩)、氮色谱分析流程示意图



1—氢气瓶; 2—减压阀; 3—钨管纯氢仪; 4—稳流阀; 5—流量计; 6—压力表; 7—截止阀; 8—平衡阀; 9—六通进样阀; 10—四通阀(实线为分析状态, 虚线为切割状态); 11—柱 1; 12—柱 2; 13—40℃冷阱; 14—热导检测器; 15—BCl₃ 产品气瓶; 16—减压微调阀

图 A1 三氯化硼分析系统低温捕集及反吹装置流程图

A2 一氧化碳、二氧化碳、甲烷色谱分析流程示意图



1—截止阀; 2—减压微调阀; 3—压力表; 4—六通进样阀; 5—定量管; 6、7—四通阀(实线为分析状态, 虚线为切割状态); 8—平衡阀; 9—分离柱; 10—镍触媒转化装置; 11、12—流量计

图 A2 三氯化硼分析系统保护进样及反吹装置流程图