ICS 71.100.20
G 86

中华人民共和国国家标准

GB/T 14851—2009
代替 GB/T 14851—1993

电子工业用气体　磷化氢

Gas for electronic industry—Phosphine

2009-10-30 发布　　2010-05-01 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

本标准代替 GB/T 14851—1993《电子工业用气体　磷化氢》。

本标准与 GB/T 14851—1993 相比主要变化如下：

——修改规范性引用文件(GB/T 14851—1993 的第 2 章，本版的第 2 章)；

——修改技术指标内容(GB/T 14851—1993 的第 3 章，本版的第 3 章)；

——增加电子工业用磷化氢采样安全要求(本版的 4.1.2)；

——增加尾气处理的要求(本版的 4.3)；

——修改砷化氢、氮、氧(氩)组分的分析方法(GB/T 14851—1993 的 4.2、4.5、4.6，本版的 4.3)；

——删去氢的分析方法(GB/T 14851—1993 的 4.4)；

——修改二氧化碳、总烃含量的分析方法(GB/T 14851—1993 的 4.3，本版的 4.5、4.6)；

——增加一氧化碳的分析方法(见 4.5)；

——增加标准样品的规定(见 4.7)；

——修改水分的分析方法(GB/T 14851—1993 的 4.7，本版的 4.8)；

——修改标志、包装、贮运及安全(GB/T 14851—1993 的第 6 章、第 7 章，本版的第 5 章)；

——删去 GB/T 14851—1993 的附录 A；

——增加规范性附录 A，并把采用氦离子化气相色谱法测定电子工业用磷化氢中的砷化氢、氮、氧(氩)组分的方法写入该附录(见附录 A)。

本标准的附录 A 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归口。

本标准起草单位：中国计量科学研究院、西南化工研究设计院、大连光明化工研究院。

本标准主要起草人：周泽义、孙福楠、周鹏云。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T 14851—1993。

电子工业用气体　磷化氢

1　范围

本标准规定了电子工业用磷化氢的技术要求，试验方法以及包装、标志、贮运及安全。

本标准适用于亚磷酸热分解、磷化物水解、单质磷与水或碱反应等方法获得并经精制得到的磷化氢产品。它主要用于半导体器件和集成电路生产的外延、离子注入和掺杂。

分子式：PH_3。

相对分子质量：33.99758(按2005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 5099—1994，neq ISO 4705:1993)

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 11640　铝合金无缝气瓶

GB 14193　液化气体气瓶充装规定

气瓶安全监察规程

3　技术要求

电子工业用气体磷化氢的质量应符合表1的要求。

表1　技术指标

项　目		指　标		
磷化氢(PH_3)纯度(体积分数)/10^{-2}	≥	99.999 7	99.999	99.99
砷化氢(AsH_3)含量(体积分数)/10^{-6}	<	0.1	2	10
氮(N_2)含量(体积分数)/10^{-6}	<	1	3	50
氧(氩)(O_2/Ar)含量(体积分数)/10^{-6}	<	0.5	1	5
一氧化碳(CO)含量(体积分数)/10^{-6}	<	0.5	0.5	1
二氧化碳(CO_2)含量(体积分数)/10^{-6}	<	0.5	1	10
总烃(以甲烷计)含量(体积分数)/10^{-6}	<	0.2	1	4
水分(H_2O)含量(体积分数)/10^{-6}	<	1	1	1
杂质总含量(体积分数)/10^{-6}	≤	3	10	100
金属离子		供需双方商定	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	供需双方商定

注：质量保证期为24个月。

4 试验方法

4.1 抽样、判定和复验

4.1.1 磷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 磷化氢采样安全应符合 GB/T 3723 的相关规定。

4.2 磷化氢纯度

磷化氢纯度按式(1)计算：

$$\phi = 100 - (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6 + \phi_7) \times 10^{-4} \quad \cdots\cdots(1)$$

式中：

ϕ——磷化氢纯度(体积分数)，10^{-2}；

ϕ_1——砷化氢含量(体积分数)，10^{-6}；

ϕ_2——氮含量(体积分数)，10^{-6}；

ϕ_3——氧(氩)含量(体积分数)，10^{-6}；

ϕ_4——一氧化碳含量(体积分数)，10^{-6}；

ϕ_5——二氧化碳含量(体积分数)，10^{-6}；

ϕ_6——总烃含量(体积分数)，10^{-6}；

ϕ_7——水含量(体积分数)，10^{-6}。

4.3 测定磷化氢中的杂质含量时，应有磷化氢尾气处理措施。

4.4 砷化氢、氮、氧(氩)的测定

4.4.1 砷化氢、氮、氧(氩)的测定见附录 A。

4.4.2 允许采用其他等效的方法测定磷化氢中砷化氢、氮、氧(氩)含量。当测定结果有异议时，以 4.4.1 规定的方法为仲裁方法。

4.5 一氧化碳、二氧化碳的测定

按 GB/T 8984 规定的方法加上预切割或其他等效的方法测定磷化氢中的微量一氧化碳、二氧化碳含量。当以上测定结果有异议时，以 GB/T 8984 规定的方法为仲裁方法。

仪器检测限的体积分数：0.1×10^{-6}。

4.6 总烃(以甲烷计)的测定

按 GB/T 8984 规定的方法加上预切割或其他等效的方法测定磷化氢中的微量总烃含量。当以上测定结果有异议时，以 GB/T 8984 规定的方法为仲裁方法。

仪器检测限的体积分数：0.1×10^{-6}。

4.7 气体标准样品

组分含量的体积分数为$(1\sim10)\times10^{-6}$，平衡气为氮。

4.8 水分含量的测定

4.8.1 方法及原理

采用光腔衰荡光谱法测定氮中水分含量。

光腔衰荡光谱法通过测量时间而不是强度的变化来确定光学吸收。光腔衰荡光谱法水分仪的主要部件是激光源、一对高反射性镜面形成的光共振腔和光探测器。在光衰荡光谱法中，一小部分脉冲激光会进入光腔并且由高度反射性镜面反复多次反射，每次都有微小的光透过镜面而离开光腔。这部分光就构成了光衰荡信号。它的强度变化可以简单地用单指数衰减来描述，光的衰荡是由于光在共振腔中的损失决定的。如果光腔是空的，衰荡时间取决于镜子的反射率(假设散射和吸收与透射损失相比是微不足道的)，见式(2)：

$$\tau_{empty} = \frac{d}{c(1-R)} \quad \cdots\cdots(2)$$

式中：

τ_{empty}——空腔光衰荡时间；

d——两个镜面的距离；

c——光速；

R——镜面反射率(假设两个镜面相同)。

实际上，τ_{empty}并不是在真正的空腔里测量的，而是将激光调在光腔内气体分子没有吸收的波长下测量的。当激光频率是在腔内分子的一条具体吸收线的峰顶时，光腔衰荡时间 $\tau(\nu)$还要取决于分子的吸收。而分子的吸收服从比尔定律，见式(3)。

$$\tau(\nu) = \frac{d}{c(1-R+\sigma(\nu)\cdot N\cdot d)} \quad \cdots\cdots(3)$$

式中：

$\tau(\nu)$——在激光频率 ν 下的衰荡时间；

$\sigma(\nu)$——分子在激光频率 ν 吸收截面 ；

N——分子密度，与绝对浓度成正比。

在光腔衰荡光谱法测量中，首先要测量没有吸收时的衰荡时间 τ_{empty}，激光的频率此时被调到分子没有吸收的位置。然后再测量分子吸收高峰频率 ν 位置的衰荡时间 $\tau(\nu)$。这两个测量位置的激光频率都处于镜面高反射区，反射率基本恒定。分子密度 N，可以很容易地转换成浓度，可以从式(4)计算出来：

$$N = \frac{1}{c\cdot\sigma(\nu)}\cdot\left(\frac{1}{\tau(\nu)}-\frac{1}{\tau_{empty}}\right) \quad \cdots\cdots(4)$$

4.8.2 检测限

仪器检测限的体积分数：0.1×10^{-6}。

4.8.3 允许采用其他等效的方法测定磷化氢中水分含量。当测定结果有异议时，以光腔衰荡光谱法为仲裁方法。

4.9 金属离子含量的测定

采用电感耦合等离子发射光谱(ICP)或电感耦合等离子发射光谱-质谱检测仪(ICP-MS)。检测方法与用户协商。

5 标志、包装、贮运及安全

5.1 标志、包装及贮运

5.1.1 磷化氢气瓶应符合 GB 5099、GB 11640 的规定，气瓶瓶阀推荐使用 CGA350。气瓶颜色标记应符合 GB 7144 的规定。运输时，磷化氢气瓶上应附有 GB 190 中指定的标志。

5.1.2 推荐使用经过内表面处理的气瓶，气瓶内表面应满足本标准对于水分和颗粒的要求。瓶阀推荐使用 CGA350。

5.1.3 应妥善处理气瓶瓶口。

5.1.4 包装容器上应标明“电子磷化氢”字样。

5.1.5 磷化氢应符合 GB 14193 以及《气瓶安全监察规程》(2000 年)的相关规定。

5.1.6 瓶装磷化氢的最大充装量按式(5)计算；

$$m = F_r\cdot V \quad \cdots\cdots(5)$$

式中：

m——气瓶内磷化氢的质量，单位为千克(kg)；

V——气瓶标明的内容积，单位为升(L)；

F_r——磷化氢的充装系数，单位为千克每升(kg/L)。

5.1.7 磷化氢的充装量按实际称量的质量计。

5.1.8 磷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，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。

5.2 安全要求

5.2.1 磷化氢是剧毒、可燃气体，加热或燃烧时，分解生成磷氧化物有毒烟雾。与空气、氧气、氧化剂如氯、氮氧化物、金属硝酸盐、卤素和其他许多物质激烈反应，有着火和爆炸危险。浸蚀许多金属。

5.2.2 与磷化氢接触时，禁止明火、禁止火花和禁止吸烟。禁止与高温表面接触。若发生火灾，切断气源，如不可能并对周围环境无危险，让火自行燃烧完全。其他情况用干粉、二氧化碳灭火。

5.2.3 磷化氢可能通过吸入吸收到体内。容器漏损时，该气体迅速达到空气中有害浓度。

5.2.4 磷化氢严重刺激呼吸道。吸入气体可能引起肺水肿。液体迅速蒸发，可能引起冻伤。该物质可能对中枢神经系统、心血管系统、心脏、胃肠道、肝和肾有影响，导致功能损害。过多超过职业接触限值接触时，可能导致神志不清或死亡。影响可能推迟显现。需要进行医学观察。

5.2.5 长期或反复接触的影响：慢性中毒可能引起脚痛、颌骨肿胀、颌窝肿胀、骨折和贫血。影响可能累积。

5.2.6 2005 年美国政府工业卫生学家会议规定：

5.2.7 接触限值：0.3×10^{-6}(体积分数)(时间加权平均值)，1×10^{-6}(体积分数)(短期接触限值)。最高容许浓度：0.1×10^{-6}(体积分数)，0.14 mg/m^3。

注 1：时间加权平均接触限值：正常 8 小时工作日或 40 小时工作周的时间加权平均浓度。

注 2：短期接触限值：每次接触时间不得超过 15 分钟的时间加权平均接触限值。

5.2.8 冻伤时用大量水冲洗，不要脱去衣物，给予医疗护理。

5.2.9 泄漏时，撤离危险区域！保持通风。个人防护用具：化学防护服包括自给式呼吸器。

5.2.10 分析系统要保证密闭。取样、置换过程的磷化氢尾气，都要经解毒处理后再放空。设备、仪器在通磷化氢之前，要用干燥的惰性气体吹洗，管线要经过检漏。

5.2.11 磷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）
电子工业用磷化氢中砷化氢、氮、氧（氩）的测定

A.1 仪器

采用配备带切割装置的氦离子化检测器气相色谱仪测定磷化氢中砷化氢、氮、氧（氩）。

检测限的体积分数：0.05×10^{-6}。

A.2 检测器原理

基于潘宁效应（Penning effect），即电子与稀有气体碰撞形成亚稳态原子，该亚稳态原子的激发能传递到样品分子或原子；如果样品分子或原子的电离电位（IP）小于亚稳态原子的激发电位，样品将通过碰撞被电离，使离子流增大。

A.3 测定条件

A.3.1 载气：高纯氦，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：

色谱柱Ⅰ：长约 2.5 m，内径 2 mm 的不锈钢管，内装粒径为 0.18 mm～0.25 mm 的 Porapak QS，或其他等效色谱柱。色谱柱Ⅰ用于分析磷化氢中砷化氢组分。

色谱柱Ⅱ：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 13X 分子筛，或其他等效色谱柱。色谱柱Ⅱ用于分析磷化氢中氮、氧（氩）组分。

A.3.4 气体标准样品

组分含量的体积分数为$(1\sim5)\times10^{-6}$，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、切割时间、样气流量等其他条件参考仪器说明书。

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

采用峰面积（或峰高）定量，用外标法计算结果。

砷化氢、氮、氧（氩）含量的计算采用外标法，按式（A.1）计算：

$$\phi_i=\frac{A_i(h_i)}{A_s(h_s)}\times\phi_s \qquad \cdots\cdots(A.1)$$

式中：

ϕ_i——样品气中被测组分的含量（体积分数）；

$A_i(h_i)$——样品气中被测组分的峰面积或峰高，单位为平方毫米或毫米（mm^2 或 mm）；

$A_s(h_s)$——气体标准样品中相应已知组分的峰面积或峰高，单位为平方毫米或毫米（mm^2 或 mm）；

ϕ_s——气体标准样品中相应已知组分的含量（体积分数）。

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
电子工业用气体 磷化氢
GB/T 14851—2009
*
中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045
网址 www.spc.net.cn
电话:68523946 68517548
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销
*
开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 12 千字
2009年12月第一版 2009年12月第一次印刷
*
书号:155066·1-39316 定价 16.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68533533

GB/T 14851-2009

打印日期:2010年3月26日 F047