



中华人民共和国国家标准

GB/T 18867—2002

电子工业用气体 六氟化硫

Gases for electronic industry—Sulfur hexafluoride

2002-10-15 发布

2003-04-01 实施

中华人民共和国
国家质量监督检验检疫总局 发布

前 言

本标准对应于 SEMI C3. 24:1995《钢瓶装六氟化硫》标准中的体积分数为 99.97% (SEMI 为半导体设备和材料国际组织), 与 SEMI C3. 24 的一致性程度为非等效。

本标准与 SEMI C3. 24:1995 的主要技术差异如下:

- 根据我国半导体工业、集成电路对气体纯度的要求及我国高纯六氟化硫气体生产工艺水平, 本标准中的技术指标除水外均优于 SEMI C3. 24。六氟化硫纯度定为大于或等于 99.99%, 优于 SEMI C3. 24 中的 99.97%。
- 分析方法中修改采用 SEMI C3. 24 中空气、四氟化碳及水分的测定; 同时由于目前国内主要采用电解氟气与硫反应生成六氟化硫的工艺路线, 该工艺可能产生微量可水解氟化物、其他氟碳化物、其他氟硫化物, 这些杂质对使用有害, 因此增加了二氧化碳、六氟乙烷、八氟丙烷、硫酰氟、亚硫酰氟、十氟一氧化二硫的测定。
- 对其他氟硫化物的检测采用带有火焰光度检测器(FPD)的气相色谱仪, 综合考虑使用方便、设备费用等因素, 本标准采用热导检测器与火焰光度检测器串联的气相色谱仪进行检测空气、四氟化碳、硫酰氟、亚硫酰氟、十氟一氧化二硫并作为资料性附录 A。
- 采用带有火焰离子化检测器的气相色谱仪检测六氟乙烷、八氟丙烷并作为资料性附录 B。

本标准的附录 A 和附录 B 为资料性附录。

本标准由原国家石油和化学工业局提出。

本标准由全国气体标准化技术委员会(CSBTS/TC 206)归口。

本标准起草单位: 中核红华特种气体股份有限公司、西南化工研究设计院起草, 光明化工研究设计院参与起草。

本标准主要起草人: 杜伟华、张奎、贺国武、张军、何道善。

本标准首次发布。

电子工业用气体 六氟化硫

分子式:SF₆。

分子量:146.05(按1999年国际相对原子质量)

1 范围

本标准规定了电子工业用气体六氟化硫产品的技术要求、分析方法、检验规则以及包装、标志、运输、贮存和安全要求。

本标准适用于硫与氟反应生成并经精制和纯化制备的高纯度六氟化硫。该产品主要用作等离子蚀刻剂、掺杂剂、电子元器件的外延气或稀释载气等。

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 5099 钢质无缝气瓶(neq ISO 4705)

GB/T 5832.1 气体中微量水分的测定 电解法

GB/T 5832.2 气体中微量水分的测定 露点法

GB 7144 气瓶颜色标记

GB/T 8984.1 碳氢化合物的测定 第一部分:气体中一氧化碳、二氧化碳和甲烷的测定 气相色谱法

GB/T 11640 铝合金无缝气瓶

GB 12022—1989 工业六氟化硫(neq IEC 376A:1973)

《气瓶安全监察规程》

3 技术要求

电子工业用气体六氟化硫应符合表1要求。

表1 技术指标

项 目 名 称		指 标
六氟化硫(SF ₆)的体积分数/10 ⁻²	≥	99.99
空气的体积分数/10 ⁻⁶	≤	50.0
四氟化碳(CF ₄)的体积分数/10 ⁻⁶	≤	15.0
湿度(H ₂ O)的体积分数/10 ⁻⁶	≤	8.0
酸度(以HF计)的体积分数/10 ⁻⁶	≤	1.0
可水解氟化物(以HF计)的体积分数/10 ⁻⁶	≤	1.0
其他杂质(CO ₂ 、C ₂ F ₆ 、C ₃ F ₈ 、SO ₂ F ₂ 、S ₂ OF ₂ 、S ₂ OF ₁₀)的体积分数/10 ⁻⁶	≤	15.0
杂质总和的体积分数/10 ⁻⁶	≤	100
颗粒		由供需双方商定

4 分析方法

4.1 六氟化硫纯度的计算

六氟化硫纯度按(1)式计算:

$$\phi = 100 - (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6) \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- ϕ ——六氟化硫纯度的体积分数, 10^{-2} ;
- ϕ_1 ——空气的体积分数, 10^{-6} ;
- ϕ_2 ——四氟化碳的体积分数, 10^{-6} ;
- ϕ_3 ——水分的体积分数, 10^{-6} ;
- ϕ_4 ——酸度的体积分数, 10^{-6} ;
- ϕ_5 ——可水解氟化物的体积分数, 10^{-6} ;
- ϕ_6 ——其他杂质的体积分数, 10^{-6} 。

4.2 空气、四氟化碳、硫酰氟、亚硫酰氟、十氟一氧化二硫含量的测定

4.2.1 原理

采用热导检测器(TCD)和火焰光度检测器(FPD)串联流程(参见附录 A)的气相色谱仪测定六氟化硫中空气、四氟化碳、硫酰氟(SO_2F_2)、亚硫酰氟(S_2OF_2)、十氟一氧化二硫(S_2OF_{10})含量。试样通过色谱柱,使待测组分分离。用热导检测器检测空气、四氟化碳;用火焰光度检测器检测 SO_2F_2 、 S_2OF_2 、 S_2OF_{10} 。

4.2.2 仪器要求

带有热导检测器和火焰光度检测器的气相色谱仪,要求该仪器检测限:TCD: 5.0×10^{-6} (体积分数)(对空气、 CF_4);FPD: 0.5×10^{-6} (体积分数)(对 SO_2F_2 、 S_2OF_2 、 S_2OF_{10})。

4.2.3 标样

空气: $(35 \sim 60) \times 10^{-6}$ (体积分数); CF_4 : $(10 \sim 20) \times 10^{-6}$ (体积分数); SO_2F_2 、 S_2OF_2 、 S_2OF_{10} 各组分分别为 $(1 \sim 5) \times 10^{-6}$ (体积分数)和 $(15 \sim 30) \times 10^{-6}$ (体积分数)两种含量;不确定度为 20%。平衡气与载气相同。

4.2.4 测定方法

参考测试方法参见附录 A 中 A.4。

4.2.5 结果的计算

4.2.5.1 空气、四氟化碳含量的计算

空气、四氟化碳含量的计算采用外标法,按(2)式计算:

$$\phi = \frac{A_i}{A_s} \times \phi_s \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- ϕ_s 、 ϕ_i 分别为样品和标样的体积分数;
- A_i 、 A_s 分别为样品和标样的峰面积。

其含量以二次平行测定结果之差 不大于 20%,取其算术平均值为测试结果。

4.2.5.2 硫酰氟、亚硫酰氟、十氟一氧化二硫含量的计算

SO_2F_2 、 S_2OF_2 、 S_2OF_{10} 的含量按(3)式计算:

$$\log R = \log \phi_s + \log K \dots\dots\dots (3)$$

式中:

- R ——响应值;
- ϕ_s —— SO_2F_2 、 S_2OF_2 、 S_2OF_{10} 的浓度;
- K ——与仪器操作条件有关的常数。

4.3 二氧化碳含量的测定

应符合 GB/T 8984.1 的规定。

4.4 六氟乙烷(C₂F₆)、八氟丙烷(C₃F₈)含量的测定

4.4.1 原理

采用配有火焰离子化检测器的气相色谱仪测定六氟化硫中的六氟乙烷、八氟丙烷。

4.4.2 仪器要求

带有火焰离子化检测器的气相色谱仪,要求该仪器检测限:对每种杂质均为 0.5×10^{-6} (体积分数)。

4.4.3 标样

C₂F₆、C₃F₈ 均为 $(1 \sim 5) \times 10^{-6}$ (体积分数),不确定度为 20%。平衡气与载气相同。

4.4.4 测定方法

测试操作步骤参见附录 B。

4.4.5 结果的计算

按本标准 4.2.5.1 的规定执行。

4.5 水分的测定

4.5.1 电解法

应符合 GB/T 5832.1 的规定。

4.5.2 露点法

应符合 GB/T 5832.2 的规定。

4.6 酸度的测定

应符合 GB 12022—1989 中 4.4 的规定。

4.7 可水解氟化物的测定

应符合 GB 12022—1989 中 4.5 的规定。

5 检验规则

5.1 组批:从同一生产线稳定生产的六氟化硫构成一批,每批产品不超过 40 瓶。

5.2 抽样:每批产品均应随机抽取 1 个样品检测表 1 全部项目,按表 2 规定检测 CF₄、SO₂F₂、S₂OF₂、S₂OF₁₀、CO₂、C₂F₆、C₃F₈。

表 2 气瓶抽样检测规定

每批产品气瓶数	最少测试气瓶数
1	—
2~10	2
11~15	3
16~20	4
21~25	5
26~30	6
31~35	7
36~40	8

5.3 空气、水分实施全检,剔除不合格瓶。

5.4 电子工业用气体六氟化硫应由生产厂质量检验部门检验,确保产品符合本标准要求。

5.5 抽样检验结果除空气、水分外若有一项不符合本标准要求时,应加倍抽样检验,其复验结果只要有

一项不符合本标准要求,则判整批产品不能验收。

6 包装、标志、运输、贮存

6.1 包装、标志

6.1.1 电子工业用气体六氟化硫应充装在经过特殊处理的洁净、干燥的气瓶中,气瓶技术条件须符合 GB 5099 或 GB 11640 的规定。

6.1.2 气瓶设计公称工作压力为 15.0 MPa 时,充装系数不大于 1.33 kg/L;气瓶设计公称工作压力为 8 MPa 时,充装系数不大于 1.17 kg/L;气瓶应带有安全帽和防震胶圈。

6.1.3 产品标志须注明下列内容:

- a) 企业名称和产品名称及商标;
- b) 产品批次、生产日期、主要成分及含量;
- c) 本标准编号。

6.1.4 气瓶应有危险货物标志及等级并符合 GB 190 的规定。

6.1.5 气瓶喷涂应符合 GB 7144 的规定。

6.2 运输

产品装运须符合《气瓶安全监察规程》中的有关规定。

6.3 贮存

产品应放置于阴凉、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。

附 录 A (资料性附录)

六氟化硫中空气、四氟化碳、硫酰氟、亚硫酰氟、十氟一氧化二硫含量的测定

A.1 总述

本附录给出了用气相色谱仪来测定六氟化硫中空气、四氟化碳、硫酰氟、亚硫酰氟、十氟一氧化二硫含量的气相色谱流程图、操作条件和操作步骤。

A.2 色谱仪

本标准推荐采用热导检测器(TCD)和火焰光度检测器(FPD)串联流程(见图 A.1)的气相色谱仪来测定六氟化硫中有关组分的含量。

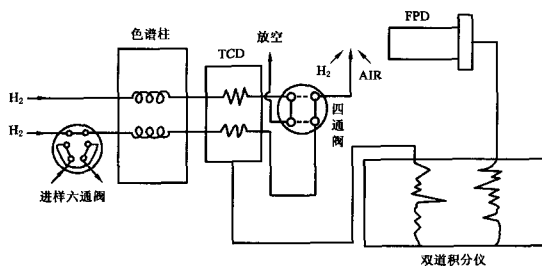


图 A.1 TCD 与 FPD 串联流程图

A.3 操作条件

A.3.1 载气: 氢气, 纯度的体积分数 $\geq 99.999\%$ 。

A.3.2 仪器参数

A.3.2.1 色谱柱: 长 4 m、内径 3 mm~4 mm 的不锈钢管, 内装颗粒度为 0.3 mm~0.6 mm 的硅胶或等效吸附剂; 硅胶柱使用前, 在 120℃ 左右老化 4 小时以上, 以满足要求。

A.3.2.2 其他条件见表 A.1。

表 A.1

热导检测器(TCD)	火焰光度检测器(FPD)
柱箱温度: 室温至 45℃	火焰光度检测器温度: 220℃ ± 10℃
检测器温度: 70℃ 左右	FPD 高压: -700 V
进样量: 1 mL	补氢流速: 40 mL/min 左右
载气流速: 氢气 40 mL/min 或适合分离的载气流速	补空气流速: 50 mL/min 左右

A.3.3 标样: 应符合 4.2.3 的规定。

A.4 操作步骤

A.4.1 按仪器使用说明书操作条件开启仪器直至稳定。

A.4.2 测定

A.4.2.1 用死体积小、针形取样阀通过金属管道将仪器进样口与钢瓶紧密相联,用待测气充分置换系统,用定量六通阀进样,记录保留时间和峰面积。重复测定,前后二次平行测定结果之差不大于20%。

A.4.2.2 按分析标样相同的条件和方法进样,记录保留时间和峰面积。根据标样相对保留值定性,用热导检测器检测时,出峰顺序为:空气、 CF_4 、 SF_6 ;待六氟化硫峰结束后用四通阀切换其余组分至火焰光度检测器检测,出峰顺序为: SO_2F_2 、 SOF_2 、 S_2OF_{10} 。其典型色谱图见图A.2。

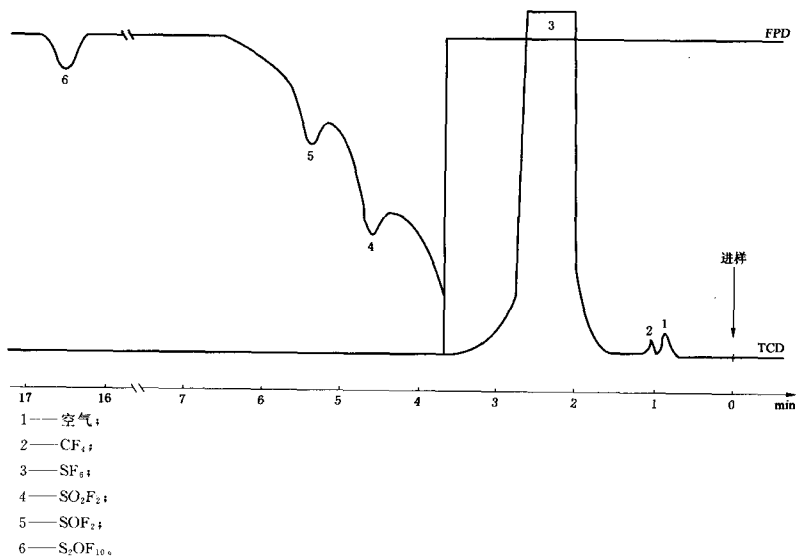


图 A.2 典型色谱图

A.5 结果的计算

应符合4.2.5的规定。

附录 B

(资料性附录)

六氟化硫中六氟乙烷、八氟丙烷含量的测定

B.1 总述

本附录给出了用气相色谱仪测定六氟化硫中六氟乙烷(C_2F_6)、八氟丙烷(C_3F_8)含量的仪器、操作条件和操作步骤。

B.2 色谱仪

带有火焰离子化检测器,要求该仪器检测限:对每种杂质均为 0.5×10^{-6} (体积分数)。

B.3 仪器参数

B.3.1 色谱柱:在 Carboxen 100 0.15 mm~0.25 mm 涂上 1% 的 SP-1000,柱长 7.3 m、内径 3 mm~4 mm 的不锈钢柱,或等效色谱柱。

B.3.2 载气流量:氮气,40 mL/min 左右。

B.3.3 辅助气:按仪器说明书规定调整流量。

B.3.4 其他条件:温度:检测器 150℃ 左右,色谱柱 45℃ 左右。进样量:1 mL。

B.3.5 标样:应符合 4.4.3 的规定。

B.4 操作步骤

B.4.1 按仪器使用说明书操作条件开启仪器直至稳定。

B.4.2 测定

B.4.2.1 用死体积小、针形取样阀通过金属管道将仪器进样口与钢瓶紧密相联,用待测气充分置换系统,用定量六通阀进样,记录保留时间和峰面积。重复测定,前后二次平行测定结果之差不大于 20%。

B.4.2.2 按分析标样相同的条件和方法进待测样品,记录保留时间和峰面积。根据标样相对保留值定性,用火焰离子检测器检测时,出峰顺序为: C_2F_6 、 C_3F_8 ,其典型色谱图见图 B.1。

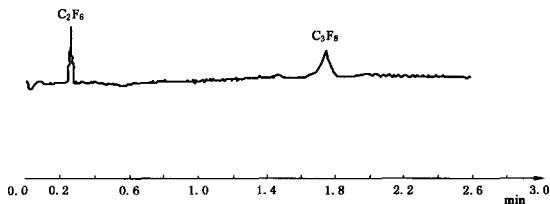


图 B.1 典型色谱图

B.5 结果的计算

应符合 4.2.5 的规定。