

ICS 71.100.20
G 86



中华人民共和国国家标准

GB/T 24469—2009

电子工业用气体 5N 氯化氢

Gas for electronic industry—5N hydrogen chloride

2009-10-15 发布

2009-12-01 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

本标准根据 GB/T 14602—1993《电子工业用气体 氯化氢》同类产品标准,结合原料、生产工艺特点及半导体工艺对氯化氢产品的新要求而制定。国家标准 GB/T 14602—1993《电子工业用气体 氯化氢》在产品质量控制指标及其检验方法上已不适合当前半导体工艺的新要求,尤其未能规定对半导体器件质量有重要影响的杂质——金属离子的含量。因此,需要制定本标准。

本标准对杂质水、甲烷+乙炔和金属离子含量的测定方法与国际先进标准 SEMI C3.35-1101 的方法基本相似,而对杂质氧+氩、氮和一氧化碳、二氧化碳含量的测定方法则优于标准 SEMI C3.35-1101 的方法。

本标准首次提出了氯化氢专用钢瓶的处理、产品充装和分装规则等。

本标准附录 A、附录 B 为规范性附录,附录 C 为资料性附录。

本标准由全国半导体材料和设备标准化技术委员会气体分会(SAC/TC 203)提出并归口。

本标准起草单位:北京华宇同方化工科技开发有限公司、光明化工研究设计院、信息产业部标准化四所。

本标准主要起草人:张吉瑞、孙福楠、刘筠。

电子工业用气体 5N 氯化氢

1 范围

本标准规定了电子工业用气体 5N 氯化氢的技术要求、检验方法、检验规则以及包装、标志、运输、储存、充装、分装和安全要求。

本标准适用于以工业氯化氢为原料经净化制得的瓶装液化氯化氢。

氯化氢主要用于微电子工业半导体器件生产中单晶硅片气相抛光、外延和基座腐蚀工艺。也可用于硬质合金和玻璃表面处理、医药中间体和精细化学品制造、科学实验等领域。

分子式: HCl

相对分子质量: 36.461(按 2005 年国际相对原子质量)

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(GB 5099—1994, neq ISO 4705:1983)

GB/T 5832.2 气体中微量水分的测定 第 2 部分: 露点法

GB/T 6681 气体化工产品采样通则

GB 7144 气瓶颜色标志

GB 13004 钢质无缝气瓶定期检验与评定

GB 14193 液化气体气瓶充装规定

GB 15258 化学品安全标签编写规定

GB 15382 气瓶阀通用技术条件

GB/T 16942 电子工业用气体氢

GB/T 16943 电子工业用气体氮

GB/T 16944 电子工业用气体氦

GB 17265 液化气体气瓶充装站安全技术条件

定量包装商品计量监督管理办法

气瓶安全监察规程

气瓶安全监察规定

危险货物运输规则

3 要求

5N 氯化氢产品的质量控制项目及技术指标应符合表 1 要求。

表 1 5N 氯化氢产品的质量控制项目及技术指标

项 目	指 标	
氯化氢纯度(体积分数)/10 ⁻³	≥	99.999
杂质含量(体积分数)/10 ⁻⁶	氮	≤ 2.0
	氧+氩	≤ 1.0

表 1(续)

项 目	指标
杂质含量(体积分数)/10 ⁻⁶	甲烷+乙炔 ≤ 1.0
	水 ≤ 1.0
	一氧化碳 ≤ 2.0
	二氧化碳 ≤ 2.0
金属离子含量(质量分数)/10 ⁻⁶	铁 ≤ 0.5
	其他(锰、钴、锌、铜、铬、镍等) ≤ 0.1

注 1: 表中指标系瓶装氯化氢产品出厂时气相取样分析的质量指标,保质期两年。
 注 2: 表中氯化氢纯度及氮、氧+氩、甲烷+乙炔、一氧化碳、二氧化碳和水含量系体积分数。
 注 3: 表中铁和其他金属离子含量系质量分数。

4 检验方法

4.1 氯化氢纯度

氯化氢的纯度(体积分数) ϕ 按式(1)计算:

$$\phi = 100 - \sum \phi_i \times 10^{-4} \quad (1)$$

式中:

ϕ ——氯化氢的纯度,10⁻²;

ϕ_i ——氯化氢中第*i*种杂质(不包括金属离子)的含量(体积分数),10⁻⁶。

4.2 氧+氩、氮含量的测定

4.2.1 方法原理

采用气相色谱法,氮为载气,以氮离子化或等效检测器检测。氯化氢样品经装于色谱柱之前的氯化氢吸附管(在此条件下,该吸附管对氧、氩、氮不吸附)后,被测组分经5A分子筛色谱柱分离,再依次进入检测器检测。

4.2.2 仪器

配有氮离子化检测器的气相色谱仪(或配有DID检测器的气相色谱仪)。

4.2.3 测定条件

测定条件如下:

- 检测器:氮离子化检测器,最小检测值 10×10^{-9} ;
- 检测器温度:80 ℃;
- 载气:高纯氮,经净化器纯化,载气流速50 mL/min;
- 色谱柱:长1 m、内径2 mm的不锈钢填充柱,内装(60~80)目5A分子筛,柱温60 ℃;
- 进样量:2 mL;
- 色谱柱活化条件:氮气流速50 mL/min,活化温度(300~360)℃,活化时间3 h;
- 氯化氢吸附管:长100 mm、内径8 mm的不锈钢管,内装(60~80)目碱石棉(以下同)。

4.2.4 测定步骤

测定步骤如下:

- 检查:全面检查仪器系统,确信不漏气,方可启动仪器;
- 启动:按色谱仪使用说明书及测定条件开启仪器直至基线稳定;
- 置换:开启氯化氢瓶阀、截止阀,调节流量,置换连接管和进样管,使其具有代表性;
- 进样:六通阀进样;
- 测量:记录谱图及各组分的峰面积 A_i 。

注:在首次开机时,用经净化器纯化后的高纯氮置换取样系统4 h,以排除其中的湿空气(以下4.3和4.5同,但可采用纯化氮)。

逐渐降低被测气体的相对湿度将不断增高。当达到饱和时,镜面便会结露,此时的镜面温度即为露点。按照露点与气体中水含量的关系便可求得被测气体中微量水含量。

4.4.2 仪器

精密冷镜式露点仪。采用制冷机和四级半导体制冷器作为制冷源,最低检测温度控制在-84 ℃(当镜面温度达-85 ℃时,氯化氢将凝结)。

4.4.3 测定条件

测定条件如下:

- 氯化氢流量:0.5 L/min;
- 压力:0.1 MPa。

4.4.4 测定步骤

测定步骤如下:

- 检查:全面检查仪器系统,确信系统不漏气,方可启动仪器;
- 置换:用经纯化器纯化的高纯氮充分置换通气管及检测室,以排除其中的湿空气;
- 通气:开启氯化氢瓶阀、截止阀、减压器和调节阀,使氯化氢压力为0.1 MPa,流量达0.5 L/min;
- 测量:连续通入氯化氢气体至少30 min,使系统被氯化氢气体充分置换。开启露点仪电源,测定露点(当样品的水含量小于 0.3×10^{-6} 时,其露点小于-84 ℃。此时,在本仪器设置的条件下,镜面温度将在(-83~-84)℃间保持不变。当持续30 min时,可判定样品的露点低于此镜面温度,则该样品的水含量为 $<0.3 \times 10^{-6}$)。

4.4.5 结果计算

由露点/水含量换算式或查表(见GB/T 5832.2)求得氯化氢中的微量水含量。

4.4.6 允许误差

以两次平行测定的平均露点值为测定结果,平行测定的露点值偏差不大于±0.5 ℃。

4.5 一氧化碳、二氧化碳含量的测定

4.5.1 方法原理

采用气相色谱法,氮为载气,以氢火焰离子化检测器检测。氯化氢样品经porapak Q色谱柱使氯化氢与被测各组分分离,并切割反吹出氯化氢。然后,经转化器将分离后的一氧化碳和二氧化碳分别转化为甲烷,再进入检测器检测。

4.5.2 仪器

配有氢火焰离子化检测器和镍催化剂转化器的气相色谱仪,并装配切割反吹气路(见附录A的A.1)。

4.5.3 测定条件

测定条件如下:

- 检测器:氢火焰离子化检测器,甲烷最小检测值为 0.1×10^{-6} ;
- 载气:高纯氮,经纯化器纯化,载气流速40 mL/min;
- 燃气:高纯氢,流速40 mL/min;
- 助燃气:空气,流速400 mL/min;
- 尾吹气:高纯氮,流速50 mL/min;
- 色谱柱:长4 m、内径3 mm不锈钢管,内装(60~80)目porapak Q,柱温常温;
- 转化柱:长0.5 m、内径3 mm不锈钢管,内装(60~80)目镍催化剂,柱温370 ℃,转化率大于90%;
- 进样量:2 mL;
- 色谱柱活化条件:氮气流速50 mL/min,温度180 ℃,活化时间30 min。

4.5.4 测定步骤

测定步骤如下:

- a) 检查:全面检查仪器系统,确信不漏气,方可启动仪器;
- b) 启动:按色谱仪使用说明书及测定条件开启仪器直至基线稳定;
- c) 置换:开启氯化氢瓶阀、截止阀,调节流量,置换连接管和进样管,使其具有代表性;
- d) 进样:转动六通阀,令定量管中的样品随载气进入色谱柱,分离切割掉氯化氢后,再进入转化器将一氧化碳和二氧化碳分别转化为甲烷,依次进入检测器;
- e) 切割:当被测组分二氧化碳出峰完毕后,转动切割六通阀,使保留在色谱柱中的氯化氢被吹出;
- f) 测量:记录谱图及各组分的峰面积 A_i 。

4.5.5 标定

标定要求及步骤如下:

- a) 标准气以氮为底气,其中一氧化碳、二氧化碳含量与待测组分相近,其扩展不确定度不大于3%;
- b) 标准气测定步骤同4.2.5。

4.5.6 结果计算

氯化氢中被测组分的含量按式(2)计算。

4.5.7 允许误差

同4.2.7。

4.6 金属离子含量的测定

4.6.1 方法原理

首先,将定量的氯化氢样品通过定量的无离子水,把氯化氢中的金属离子吸收到该无离子水所形成的稀盐酸吸收液中。然后,用高频电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定吸收液中的金属离子种类及其含量。金属离子的种类由特征谱线确定,而其含量与相应的谱线强度成正比。由无离子水量、吸收液中各金属离子含量及氯化氢通量便可求得氯化氢中各金属离子的重量含量。

4.6.2 仪器

- a) 高频电感耦合等离子体发射光谱仪,氩为载气,检测限 10×10^{-9} ;
- b) 电子秤,感量10 mg。

4.6.3 测定条件

测定条件如下:

- a) 取样:氯化氢通量不小于5 g;无离子水量不大于50 mL;
- b) 光谱仪:载气流量0.9 L/min,功率1 350 W。

4.6.4 测定步骤

a) 取样

取样装置如附图所示(见附录B的B.1),取样步骤如下:

- (1) 在吸收系统的洗气瓶中准确放入50 mL无离子水;
- (2) 准确称量吸收系统(洗气瓶+吸收瓶+缓冲瓶)的初始质量 w_1 。开启氯化氢瓶阀、截止阀,调节减压阀,使氯化氢气体缓慢通入吸收系统,并监视电子秤的读数。当氯化氢吸收量大于5 g时,关闭氯化氢瓶阀,开启高纯氮气瓶阀置換管路1 min,停止通气。准确称量吸收系统的终止重量 w_2 。氯化氢通量则为 $w = w_2 - w_1$ 。

b) 测量

测量步骤如下:

- (1) 按照测定铁离子的条件确定等离子体发射光谱仪参数,升温,稳定后开启光谱仪;
- (2) 将吸收瓶中的溶液注入等离子体发射光谱仪,测量,并记录相关谱线及其强度;
- (3) 对照特征谱线,确定金属离子种类;按照标准曲线,确定吸收液中该金属离子含量 Q_j 。

- b) 按照 4.3 的方法测定的空钢瓶内残留物的烃类含量不大于 1×10^{-6} ;
- c) 运输及使用过程中没有发生泄漏;
- d) 瓶嘴保护帽和瓶阀保护帽完好,并安放在位;
- e) 钢瓶使用期限及状态符合 GB 13004 的规定。

6.1.3.2.2 对于合格空钢瓶,将其残留物倒入回收系统,然后充装产品氯化氢。

6.1.4 净含量

产品净含量应符合《定量包装商品计量监督管理办法》的规定或执行合同规定。

6.2 标志

6.2.1 氯化氢钢瓶的标志和颜色应符合 GB 190 和 GB 7144 的规定。

6.2.2 氯化氢钢瓶上应在规定的部位贴附符合 GB 15258 规定的安全标签和商标。

6.3 运输和储存

6.3.1 氯化氢钢瓶的运输应符合[气瓶安全监察规程]、[气瓶安全监察规定]和[危险货物运输规则]。

6.3.2 氯化氢钢瓶应储存于通风干燥处。垂直放置,关紧瓶阀,拧紧瓶嘴保护帽,戴好瓶阀保护帽。

6.3.3 搬运时应佩戴防护用品,防止倾倒砸伤。

7 充装、分装

7.1 充装

7.1.1 充装设施需符合 GB 14193 和 GB 17265 的规定。

7.1.2 充装汇流排初次使用时,须用经纯化的高纯氮置换,直至流出物的露点小于 -72°C 。

7.1.3 在连接软管的终端应采用钢瓶截止阀与钢瓶连接,以防更换新钢瓶时,大气污染连接软管。

7.1.4 停产时,排空汇流排,关紧钢瓶截止阀。

7.2 分装

7.2.1 应在产品检验报告和合格证的明显位置注明“分装产品”,以示与原装产品的区别。

7.2.2 应注明原装产品的生产商、生产日期、执行标准。并注明分装商、分装日期、执行标准。

7.2.3 分装产品的检验报告和合格证按分装时的实测数据填写。

8 安全、使用

8.1 安全要求

8.1.1 氯化氢对眼、呼吸道粘膜具有强刺激性。急性中毒会引起头痛、呼吸困难、肺水肿等症状;慢性中毒会引起慢性支气管炎、胃功能障碍、牙齿酸蚀等症状。

8.1.2 氯化氢为不燃气体,但与活性金属接触,会发生反应,生成氢气,有潜在着火危险。瓶装氯化氢遇明火或高温,内压增高(参见附录 C.1),有爆裂危险。可用干粉、二氧化碳、水或常规泡沫灭火。

8.1.3 皮肤接触:立即脱去被污染的衣着,用大量流动清水冲洗;眼睛接触:立即提起眼睑,用大量流动清水或生理盐水彻底冲洗;吸入:迅速脱离现场至空气新鲜处,保持呼吸道畅通。严重就医。

8.1.4 氯化氢无腐蚀性,但遇水时有强腐蚀性。对环境有危害,应特别注意对水体的污染。

8.1.5 储存于阴凉、通风的仓库内。库区应备有泄漏应急处理设备和消防器材。

8.1.6 最高容许浓度:中国(MAC) 15 mg/m^3 。

8.1.7 生产企业应按照氯化氢物化性质(参见附录 C)为用户提供安全技术说明书。

8.2 使用要求

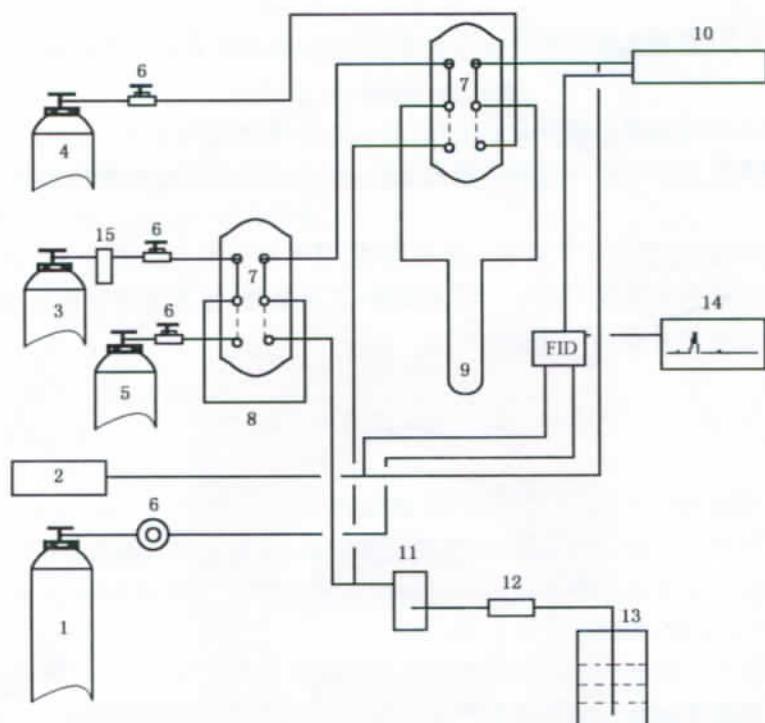
8.2.1 使用和检验时,必须使用氯化氢专用减压装置。严防泄漏。

8.2.2 请使用带有钢瓶截止阀的专用减压器,以防更换钢瓶时大气污染连接软管及系统。

8.2.3 初次使用氯化氢的设备、仪器和管路需用经纯化的高纯氮充分置换,以防管路及设备被腐蚀。

8.2.4 生产企业应按照氯化氢物化性质(参见附录 C)为用户提供使用说明书。

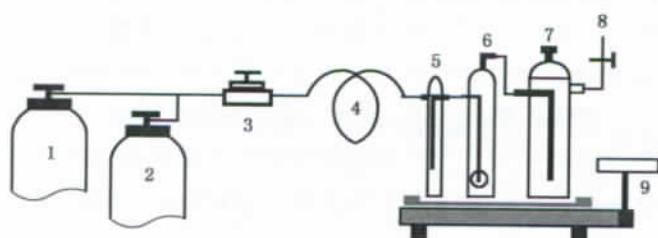
附录 A
(规范性附录)
带反吹转化装置的色谱仪



- 1——合成空气；
- 2——氢气发生器；
- 3——载气 N₂；
- 4——反吹气 N₂；
- 5——氯化氢钢瓶；
- 6——调压阀；
- 7——六通阀；
- 8——定量进样管；
- 9——色谱柱；
- 10——转化柱；
- 11——缓冲罐；
- 12——单向阀；
- 13——吸收器；
- 14——微处理机；
- 15——纯化器。

图 A.1 带反吹转化装置的色谱仪示意图

附录 B
(规范性附录)
金属离子取样器



- 1——氮气钢瓶；
2——氯化氢钢瓶；
3——调压阀；
4——连接软管；
5——缓冲瓶；
6——洗气瓶；
7——碱吸收瓶；
8——氮气放空；
9——电子秤。

图 B.1 金属离子溶液制备装置示意图

附录 C
(资料性附录)
氯化氢物化性质

分子式:HCl

分子量:36.461

常压沸点:-85 °C

气体密度:1.639 kg/m³(0 °C,0.1 MPa)

气体比重:1.268(0 °C,空气=1)

摩尔体积:22.25 L

氯化氢是一种无色、有刺激性、腐蚀性及窒息性的气体。极易溶于水和酒精,也可溶于乙醚。纯态氯化氢不与大多数金属发生反应。它虽能与碱金属、铝、锰、铁、铜、锡、铅、锌等金属反应,但会在其表面生成一层氯化物保护膜,使金属得到保护。

当有水存在时,与金属发生剧烈反应,生成金属氯化物,并产生氢气。

产品充装于承压钢瓶中,以气/液平衡的形态存在。只要钢瓶中有液体存在,压力将会保持恒定,其值与环境温度有关。当液相耗尽时,钢瓶压力会迅速下降。

液态氯化氢饱和蒸气压见表 C.1。

表 C.1 液态氯化氢饱和蒸气压

温度/°C	-85.03	-10	0	10	20	30	40
压力/MPa	0.1	1.96	2.57	3.32	4.21	5.27	6.53
密度/(g/cm ³)	1.191	0.962	0.924	0.881	0.831	0.772	0.697

中华人民共和国
国家标准
电子工业用气体 5N 氯化氢
GB/T 24469—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 1 字数 21 千字
2009 年 11 月第一版 2009 年 11 月第一次印刷

*
书号: 155066 · 1-39240 定价 18.00 元

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



GB/T 24469—2009