

# 中华人民共和国国家标准

GB/T 14603-93

## 电子工业用气体 三氟化硼

Gases for electronic industry—Boron trifluoride

### 1 主题内容与适用范围

本标准规定了三氟化硼产品的技术要求、试验方法、检验规则、包装、标志、运输、贮存和安全要求。

本标准适用于以氟硼酸钠为原料,采用热分解法制得的三氟化硼。主要用于半导体器件和集成电路生产的离子注入和掺杂。

分子式:BF<sub>3</sub>

相对分子质量:67.805(按1989年国际相对原子质量)

### 2 引用标准

GB 190 危险货物包装标志

GB 4844 氮气

GB 4845 氮气检验方法

GB 5274 气体分析 校准用混合气体的制备 称量法

GB 5275 气体分析 校准用混合气体的制备 渗透法

GB 7144 气瓶颜色标记

GB 11640 铝合金无缝气瓶

### 3 技术要求

三氟化硼的质量应符合下表的技术要求。

项 目	指 标		
	优等品	一等品	合格品
三氟化硼纯度,10 <sup>-2</sup>	≥ 99.995	99.95	99.6
空气含量,10 <sup>-6</sup>	< 20	100	4 000
二氧化硫含量,10 <sup>-6</sup>	< 10	10	20
四氯化硅含量,10 <sup>-6</sup>	< 20	300	300
硫酸盐含量,10 <sup>-6</sup>	< 8	8	10

注:①表中纯度和含量均为摩尔分数。

②质量保证期一年。

### 4 试验方法

#### 4.1 三氟化硼的纯度

国家技术监督局1993-08-26批准

1994-07-01实施

用摩尔分数表示,按式(1)计算。

$$x = 100 - (x_1 + x_2 + x_3 + x_4) \times 10^{-4} \dots\dots\dots(1)$$

式中:  $x$ ——三氟化硼纯度,  $10^{-2}$ ;

$x_1$ ——空气含量,  $10^{-6}$ ;

$x_2$ ——二氧化硫含量,  $10^{-6}$ ;

$x_3$ ——四氟化硅含量,  $10^{-6}$ ;

$x_4$ ——硫酸盐含量,  $10^{-6}$ 。

## 4.2 空气和二氧化硫含量的测定

### 4.2.1 方法

采用热导色谱法测定。

### 4.2.2 仪器

气相色谱仪。要求仪器对空气(氧+氮)、二氧化硫的最小检测量均应比待测样品含量低约一个数量级。色谱仪的其余各项技术指标应符合仪器使用说明书的要求。

### 4.2.3 操作参考条件

- a. 检测器:热导池,冷阻约  $120 \Omega$ ;
- b. 热导池温度:约  $80^\circ\text{C}$ ;
- c. 热导池桥路电流:约  $180 \text{ mA}$ ;
- d. 载气:氮气,应符合 GB 4844 中纯氮一级品的规定;
- e. 载气流速:约  $30 \text{ mL/min}$ ;
- f. 进样体积: $1\sim 3 \text{ mL}$ ;
- g. 色谱柱温度:约  $90^\circ\text{C}$ ;
- h. 色谱柱:长  $1 \text{ m}$ 、内径  $2.5 \text{ mm}$  的聚四氟乙烯柱,柱内紧密装填  $0.2\sim 0.15 \text{ mm}$  的 porapak Q;
- i. 取样与进样管线均采用聚四氟乙烯管。

### 4.2.4 测定步骤

#### 4.2.4.1 测定

将样品气经针形阀和连接管与仪器连接,在经充分置换并取得代表样之后,向色谱仪进样。记录各被测组分的流出曲线,分别测量各组分的峰面积。重复进样二次,当其相对偏差不大于  $10\%$  时,取其平均值  $A_i$ 。

#### 4.2.4.2 定标

按 GB 5274 或按 GB 4845 附录 C 配制以氮气为底气的空气标准混合气,按 GB 5275 配制以氮气为底气的二氧化硫标准混合气。标准混合气中空气、二氧化硫含量与样品气中空气、二氧化硫含量相比,下限不低于  $50\%$ ,上限不高于  $200\%$ 。在测定条件下直接进样,记录并测定标准混合气中空气、二氧化硫的峰面积。重复进样二次,当其相对偏差不大于  $10\%$  时,取其平均值  $A_s$ 。

### 4.2.5 结果计算

三氟化硼中空气、二氧化硫含量(mol/mol)按式(2)计算:

$$x_i = x_s \cdot \frac{A_i}{A_s} \dots\dots\dots(2)$$

式中:  $x_i$ ——样品气中被测组分的含量,  $10^{-6}$ ;

$x_s$ ——标准混合气中被测组分的含量,  $10^{-6}$ ;

$A_i$ ——样品气中被测组分的峰面积,  $\text{mm}^2$ ;

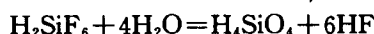
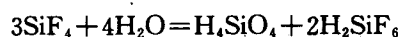
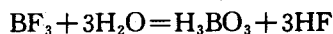
$A_s$ ——标准混合气中被测组分的峰面积,  $\text{mm}^2$ 。

### 4.3 四氟化硅含量的测定

#### 4.3.1 方法和原理

采用分光光度法测定。

$\text{BF}_3$  和  $\text{SiF}_4$  在水中按下式发生水解反应:



在适当的酸度下,硅酸根与钼酸生成黄色的硅钼酸络合物,用抗坏血酸还原为硅钼蓝,其颜色深度与含量成正比。在选定的条件下进行分光光度测定。

#### 4.3.2 仪器

采用分光光度计。

#### 4.3.3 试剂及溶液

4.3.3.1 硫酸(GB 625)溶液:优级纯。 $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.5 \text{ mol/L}$  和  $10 \text{ mol/L}$ 。

4.3.3.2 碳酸钠(GB 639):优级纯。

4.3.3.3 二氧化硅:光谱纯。

4.3.3.4 氨水(GB 631):1+1 水溶液。

4.3.3.5 抗坏血酸:0.01 g/mL 水溶液。

4.3.3.6 钼酸铵(GB 657)溶液:0.15 g/mL 水溶液。

4.3.3.7 对硝基酚溶液:0.01 g/mL 水溶液。

4.3.3.8 去离子水。

#### 4.3.4 测定条件

波长:650 nm;

比色皿厚度:1 cm;

硅钼黄显色酸度:pH 为 1.1~1.4。

#### 4.3.5 绘制标准曲线

##### 4.3.5.1 系列硅标准溶液的制备

称取 5 g 碳酸钠和在  $900^\circ\text{C}$  下干燥至恒重的二氧化硅 0.214 0 g 于铂坩埚中,在  $900^\circ\text{C}$  时熔融 30 min,冷却后用去离子水溶解,移至 1 L 容量瓶中,稀释至刻度并移入塑料瓶中备用。此溶液硅浓度为  $0.1 \text{ mg/mL}$ 。

准确量取硅标准溶液 0.00、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50、3.00、3.50、4.00、4.50 mL 分别加至一系列 100 mL 容量瓶内,加入两滴 0.01 g/mL 对硝基酚,用 1+1 氨水调至微黄色,用滴定管加入 6 mL  $0.5 \text{ mol/L}$  硫酸(4.3.3.1)并立即加入 3 mL 钼酸铵溶液(4.3.3.6),显色 10 min 后加入 8 mL  $10 \text{ mol/L}$  硫酸(4.3.3.1),最后加入 6 mL 抗坏血酸(4.3.3.5)显色 30 min。

##### 4.3.5.2 吸光度的测定

按分光光度计使用说明书,用波长为 650 nm 及 1 cm 厚度的比色池测定显色后的系列标准溶液的吸光度。

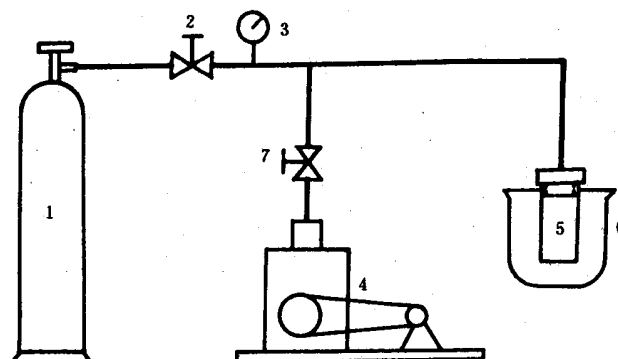
##### 4.3.5.3 标准曲线的绘制

用系列标准溶液的吸光度作纵坐标,以硅的质量为横坐标绘制标准曲线。

##### 4.3.5.4 取样

在 50 mL 带有密封丝扣的不锈钢取样器中,装入 40 mL 去离子水,通过高压微调阀、压力表按下图

与盛装三氟化硼的气瓶连接。



取样装置图

1—充装  $\text{BF}_3$  的气瓶；2—高压微调阀；3—压力表；4—机械真空泵；  
5—取样器；6—冷浴；7—开关阀

在取样器外，套上  $-10^\circ\text{C}$  的冰盐水冷浴。用机械真空泵抽至约  $-0.1\text{ MPa}$ ，关闭阀 7，然后打开三氟化硼气瓶阀慢慢导入三氟化硼气体，用去离子水吸收约  $30\text{ min}$ 。吸收速度用压力表和高压微调阀控制。

吸收结束后，关闭气瓶阀，测量吸收液总体积 ( $V$ )。将吸收液转入聚四氟乙烯烧杯中作为样品溶液。样品量 ( $m_1$ ) 为吸收前后吸收液的称量之差。

#### 4.3.6 测定

准确量取  $20.00\text{ mL}$  样品溶液于  $100\text{ mL}$  容量瓶中，加入两滴  $0.01\text{ g/mL}$  对硝基酚，用  $1+1$  氨水调至微黄色，用滴定管加入  $6\text{ mL } 0.5\text{ mol/L}$  硫酸并立即加入  $3\text{ mL } 0.15\text{ g/mL}$  钼酸铵溶液，显色  $10\text{ min}$  后加入  $8\text{ mL } 10\text{ mol/L}$  硫酸，最后加入  $6\text{ mL } 0.01\text{ g/mL}$  抗坏血酸显色  $30\text{ min}$ 。测定吸光度。

#### 4.3.7 结果计算

由测得的样品溶液吸光度从标准曲线查得硅量，按式(3)计算四氟化硅的含量。

$$x_3 = 2414 \frac{V_1 m}{V_2 m_1} \dots\dots\dots (3)$$

式中： $x_3$ ——样品气体中  $\text{SiF}_4$  的含量， $10^{-6}(\text{mol/mol})$ ；

$V_1$ ——吸收溶液的总体积， $\text{mL}$ ；

$m$ ——从标准曲线上查得的硅的质量， $\text{mg}$ ；

$V_2$ ——比色时样品溶液的取样量， $\text{mL}$ ；

$m_1$ ——吸收液中样品的质量， $\text{g}$ ；

2414——换算系数。

以两次平行测定的算术平均值为测定结果。

### 4.4 硫酸盐含量的测定

#### 4.4.1 方法和原理

采用比浊法测定硫酸盐含量。在酸性溶液中，在稳定剂存在下，硫酸根与钡离子形成均匀的硫酸钡悬浊液，其浊度与硫酸根离子浓度成正比，借此进行微量硫酸盐的测定。

#### 4.4.2 仪器

同 4.3.2。

#### 4.4.3 试剂

4.4.3.1 氯化钠(GB 1266);

4.4.3.2 硫酸钾(HG 3—920);

4.4.3.3 氯化钡(GB 652);

4.4.3.4 盐酸(GB 622);

4.4.3.5 无水乙醇(GB 678);

4.4.3.6 丙三醇(GB 687);

4.4.3.7 去离子水。

#### 4.4.4 溶液

4.4.4.1 稳定液:取 15 g 氯化钠,加 60 mL 去离子水,6 mL 盐酸,10 mL 丙三醇,20 mL 乙醇,混合均匀;

4.4.4.2 硫酸盐标准溶液:准确称取 0.087 10 g 硫酸钾,用去离子水溶于 1 L 容量瓶中并稀释至刻度。此溶液硫酸盐浓度为  $5 \times 10^{-4}$  mol/L;

4.4.4.3 氯化钡溶液:将 40 g 氯化钡溶于去离子水并稀释至 100 mL,此溶液中氯化钡的浓度为 400 g/L。

#### 4.4.5 绘制标准曲线

于一系列 25 mL 容量瓶中分别加入 0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00 mL 硫酸盐标准溶液,再加入稳定液 2.5 mL,氯化钡溶液 5 mL 并稀释至刻度,摇动 1 min,静置 5 min。

用波长 420 nm 及 2 cm 厚度的吸收池测定系列标准溶液的吸光度。以吸光度为纵坐标,以硫酸盐的量(mol)为横坐标,绘制标准曲线。

#### 4.4.6 取样

同 4.3.5.2。

#### 4.4.7 测定

准确吸取 10.00 mL 样品溶液于 25 mL 容量瓶中,加入稳定液 2.5 mL,氯化钡溶液 5 mL 并稀释至刻度。摇动 1 min,静置 5 min。用波长 420 nm 及 2 cm 厚度吸收池,测定吸光度。

#### 4.4.8 结果计算

根据测得的样品溶液的吸光度,从标准曲线查得硫酸盐的量,按式(4)计算硫酸盐的含量。

$$x_4 = 67.805 \frac{V_3 n}{V_4 m_2} \times 10^6 \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:  $x_4$ ——样品气体中硫酸盐的含量,  $10^{-6}$ (mol/mol);

$V_3$ ——吸收溶液的总体积, mL;

$n$ ——从标准曲线上查得的硫酸盐的量, mol;

$V_4$ ——比浊测定时样品溶液的取样量, mL;

$m_2$ ——吸收液中样品的质量, g;

67.805——三氟化硼的摩尔质量[M(BF<sub>3</sub>)], g/mol。

以两次平行测定的算术平均值为测定结果。

## 5 检验规则

5.1 出厂产品应由生产厂的质量监督部门进行检验,保证出厂产品符合本标准要求。

5.2 三氟化硼应逐瓶检验,检验结果若有一项指标不符合本标准要求时,则该瓶产品为不合格。

- 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,或提请仲裁。

## 6 标志、包装、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 充装三氟化硼的气瓶应符合 GB 11640 规定。气瓶颜色标记应符合 GB 7144 的规定。  
6.4 充装三氟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 气瓶中三氟化硼的充装量按实际称量计,充装压力为 20℃时,12.0±0.5 MPa。  
6.7 装有三氟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。  
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. 生产厂名称;  
b. 产品名称和级别;  
c. 气瓶瓶号;  
d. 充装数量(kg)、压力(MPa);  
f. 本标准代号。

## 7 安全要求

- 7.1 三氟化硼是一种无色气体,在潮湿的空气中能冒白烟,遇水分解并有刺激性气味,不燃烧、剧毒、湿气体有强烈腐蚀性。使用时应戴皮手套,防护眼镜及脸部防护装置,防止人身与三氟化硼接触。  
7.2 在工作地点附近,应有正压呼吸器或带空气管线的面部呼吸器。  
7.3 不允许将气体从一个气瓶随意转移到另一气瓶,不能任意将气瓶增压。  
7.4 工作场地空气中三氟化硼最大允许含量为 3 mg/m<sup>3</sup>。排放三氟化硼时必须使用苛性钾等碱性水溶液进行吸收、中和处理,并确保吸收剂、中和剂有效和可靠。

---

### 附加说明:

- 本标准由中华人民共和国化学工业部提出。  
本标准由化学工业部西南化工研究院归口。  
本标准由化学工业部光明化工研究所负责起草。  
本标准主要起草人李景兴。