

T/CPCIF

中国石油和化学工业联合会团体标准

T/CPCIF XXXX—XXXX

等离子刻蚀气体 八氟环丁烷

Plasma etching gas—Octafluorocyclobutane

(征求意见稿)

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX—XX—XX 发布

XXXX—XX—XX 实施

中国石油和化学工业联合会 发布

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由中国石油和化学工业联合会标准化工作委员会归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

征求意见稿

等离子刻蚀气体 八氟环丁烷

1 范围

本文件规定了等离子刻蚀气体八氟环丁烷的技术要求、试验方法、检验规则和标志、包装、运输、贮存。

本文件适用于以工业用八氟环丁烷为原料经过精馏、吸附等提纯工艺生产的等离子刻蚀气体八氟环丁烷。

注：该产品主要用于超大规模集成电路的等离子刻蚀。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- GB 190 危险货物包装标志
- GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备
- GB 5099 钢质无缝气瓶
- GB/T 5275.10 气体分析 动态体积法制备校准用混合气体 第10部分：渗透法
- GB/T 5832.3 气体中微量水分的测定第3部分：光腔衰荡光谱法
- GB/T 6681 气体化工产品采样通则
- GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法
- GB/T 7144 气瓶颜色标志
- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB/T 9722 化学试剂 气相色谱法通则
- GB/T 14193 液化气体气瓶充装规定
- GB/T 15382 气瓶阀通用技术要求
- GB/T 16804 气瓶警示标签
- GB/T 34525 气瓶搬运、装卸、储存和使用安全规定

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 技术要求

等离子刻蚀气体八氟环丁烷的技术要求应符合表1的规定。

表1 技术要求

项目	指标	
	I型	II型
八氟环丁烷（C ₄ F ₈ ）含量（体积分数）/10 ⁻²	≥99.9999	≥99.9995
氧+氩（O ₂ +Ar）含量（体积分数）/10 ⁻⁶	≤0.1	≤0.5
氮气（N ₂ ）含量（体积分数）/10 ⁻⁶	≤0.1	≤1.0
一氧化碳（CO）含量（体积分数）/10 ⁻⁶	≤0.1	≤0.5
二氧化碳（CO ₂ ）含量（体积分数）/10 ⁻⁶	≤0.1	≤0.5
烃（C ₁ ~C ₅ ）含量（体积分数）/10 ⁻⁶	≤0.2	≤0.5

表1 技术要求（续）

项目	指标	
	I型	II型
其他氟碳化合物含量（体积分数）/10 ⁻⁶	≤0.1	≤0.5
酸度（以HF计）（体积分数）/10 ⁻⁶	≤0.1	≤0.1
水分（体积分数）/10 ⁻⁶	≤0.2	≤1.0

5 试验方法

5.1 一般规定

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和GB/T 6682规定的二级水。分析所用标准溶液按GB/T 601的规定制备。

5.2 八氟环丁烷含量的测定

八氟环丁烷的体积分数φ按式（1）计算：

$$\varphi = 100 - (\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6 + \varphi_7 + \varphi_8) \times 10^{-4} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- φ——八氟环丁烷（体积分数），10⁻²；
- φ₁——氧+氙含量（体积分数），10⁻⁶；
- φ₂——氮含量（体积分数），10⁻⁶；
- φ₃——一氧化碳含量（体积分数），10⁻⁶；
- φ₄——二氧化碳含量（体积分数），10⁻⁶；
- φ₅——烃（C₁~C₅）含量（体积分数），10⁻⁶；
- φ₆——酸度（体积分数），10⁻⁶；
- φ₇——水分含量（体积分数），10⁻⁶；
- φ₈——其他单个氟碳化合物（体积分数），10⁻⁶。

5.3 氧+氙、氮气、一氧化碳、二氧化碳、烃（C₁~C₅）和其他单个氟碳化合物含量的测定

5.3.1 方法提要

采用切割进样法，使用配备带切割装置的双检测器气相色谱仪测定八氟环丁烷中的氧+氙、氮气、一氧化碳、二氧化碳、烃（C₁~C₅）和其他单个氟碳化合物含量。色谱流程示意图参见附录A。

允许采用其他等效的方法测定八氟环丁烷中各组分含量。当测定结果有异议时，以本文件规定的方法为仲裁法。

5.3.2 仪器

气相色谱仪：具有脉冲放电氦离子化检测器（PDD）和氢火焰离子化检测器（FID），整机灵敏度和稳定性应符合GB/T 9722的规定。

检出限的摩尔分数：0.01×10⁻⁶。

5.3.3 气体标准样品

按照GB/T 5275.10的规定配制气体标准样品。

气体标准样品组分含量（体积分数）为1×10⁻⁶~5×10⁻⁶，平衡气为氦。

5.3.4 色谱柱及色谱操作条件

推荐的色谱柱及色谱操作条件如表2及表3所示，典型色谱图参见附录B，其他能达到同等分离效果的色谱柱及色谱条件均可使用。

表2 推荐的色谱柱

色谱柱	内径（mm）	长度(m)	固定相	柱温	用途
I	2.12	0.6	40~60目的碳分子筛	55℃	用于空气杂质组分和八氟环丁烷的分离
II	2.12	1.5	40~60目的5A分子筛		用于氢气、氧+氩、氮气、一氧化碳、甲烷、四氟化碳的分离
III	2.12	1.5	40~60目的HaysepQ		用于有机物质的分离
IV	2.12	1.5	40~60目的HaysepQ		用于二氧化碳、四氟化碳、R23的分离
V	0.53	50	粒径为20μm的用KCl处理过的氧化铝颗粒	70℃	该柱用于氟碳化合物的分离

表3 推荐的色谱操作条件

项目	参数	
	PDD	FID
定量环/mL	0.5	0.5
检测器温度/℃	150	150
柱箱温度/℃	55	55
载气/Psig	60	45
氢气/Psig	-	30
空气/Psig	-	300
分流比	-	10:1

注：其他测定条件按照仪器的说明书进行。

5.3.5 分析步骤

5.3.5.1 启动仪器

按仪器说明书开启仪器，按表2所列色谱操作条件设置色谱仪，待仪器稳定后准备进样分析。

5.3.5.2 标准曲线的制作

用气体标准样品进样，记录气体标准样品中各组分的色谱信号。重复进样至少三次，直至各组分三次平行测试结果的相对差值均不大于5%，取其平均值，在对应仪器工作站上绘制各组分的峰面积-浓度标准曲线。 $R \geq 0.995$ 可进行样品分析。

5.3.5.3 样品的测定

将等离子刻蚀气体八氟环丁烷样品连接到仪器进样系统，待仪器稳定后，以测定气体标准样品同样的测定条件进样，在仪器工作站读取各组分的含量。重复进样至少三次，直至各组分三次平行测试结果的相对差值均不大于5%，取其平均值。

5.4 酸度（以 HF 计）的测定

5.4.1 方法提要

试样中的酸和酸性物质与过量的氢氧化钠标准溶液发生中和反应，以甲基红-溴甲酚绿为指示剂，用硫酸标准溶液滴定过量的氢氧化钠，从而测定出试样的酸度。

5.4.2 仪器

- 微量滴定管：5mL，分度值为0.02mL或0.01mL；
- 孔气体分布管：孔度为2号；
- 湿式气体流量计；
- 工业台秤：30kg，精度为0.001kg。

5.4.3 试剂

氢氧化钠标准溶液： $c(\text{NaOH})=0.01\text{mol/L}$ ；
硫酸标准滴定溶液： $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=0.01\text{mol/L}$ 。

5.4.4 指示剂配制

5.4.4.1 甲基红乙醇溶液

准确称取0.2g（精确至0.1g）甲基红至100mL容量瓶中，用95%乙醇溶解，定容，混匀。

5.4.4.2 溴甲酚绿乙醇溶液

准确称取0.1g（精确至0.1g）溴甲酚绿至100mL容量瓶中，用95%乙醇溶解，定容，混匀。

5.4.4.3 混合指示剂

将甲基红乙醇溶液（5.4.4.1）与溴甲酚绿乙醇溶液（5.4.4.2）按体积比1:3混合均匀，制得混合指示剂。

5.4.5 试验步骤

将取样钢瓶和酸度测定装置连接，测定装置参见图1。在300mL的2、3号锥形瓶内各装入100mL新煮沸过的蒸馏水和4.00mL氢氧化钠标准溶液。气体分布气管口距瓶底8mm，试样气体流速1g/s，通气量约1kg，用工业台秤进行称量。通气完毕后从系统中取下2、3号吸收瓶，合并2、3号吸收瓶中的吸收液，加入（4~5）滴混合指示剂，用硫酸标准滴定溶液滴定，溶液由蓝绿色变为红色为终点。

空白试验：取200mL新煮沸过的蒸馏水和4.00mL氢氧化钠标准溶液，用硫酸标准滴定溶液滴定，溶液由蓝绿色变为红色为终点。

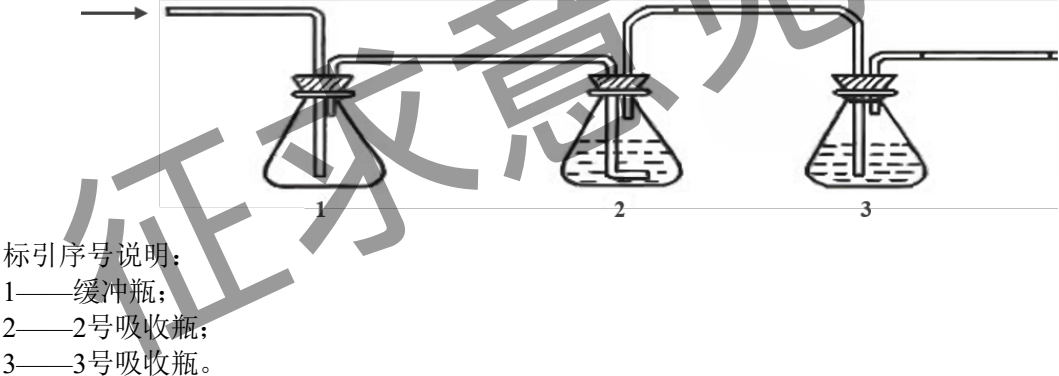


图1 酸度测定装置图

5.4.6 结果计算

酸度（以HF计）的体积分数 φ 按式（2）计算：

$$\varphi = \frac{[(V_0 - V_1)] \times M \times c}{m \times 1000} \times K \dots\dots\dots (2)$$

式中：

- V_0 ——空白试验消耗硫酸标准滴定溶液的体积，mL；
- V_1 ——2号、3号吸收瓶混合吸收液消耗的硫酸标准滴定溶液的体积，mL；
- M ——氢氟酸（HF）的摩尔质量（ $M=20.0$ ），g/mol；
- c ——硫酸（ $1/2\text{H}_2\text{SO}_4$ ）标准滴定溶液的浓度，mol/L；
- m ——八氟环丁烷（ C_4F_8 ）的重量，g；
- K ——200/20.0063（200—— C_4F_8 分子量，20.0063——HF的分子量）。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。两次平行测定结果的相对差值应不大于10%。

5.5 水分的测定

按照GB/T 5832.3的规定进行测定。

允许其他等效方法测定八氟环丁烷中的水分，当测定结果有异议时，以GB/T 5832.3规定的方法为仲裁方法。

6 检验规则

6.1 组批

以相同原料、相同配方、相同工艺生产的产品为一检验组批。

6.2 采样

采样安全应符合GB/T 6681中7.10的规定。

6.3 判定规则

检验结果的判定按GB/T 8170中的修约值比较法的规定进行。对于八氟环丁烷产品，当每批产品瓶数为1时，则对该瓶产品进行检测；每批产品瓶数≥2时，则抽取该批产品首尾两瓶进行检测。所有检验结果符合本文件表1要求时，则该批产品合格。当检验结果有任何项目指标不符合本文件要求时，应重新自两倍数量的取样单元中采样进行复验，复检结果如仍有项目指标不符合本文件要求，则判该批产品不合格。

7 标志、包装、运输和贮存

7.1 标志

7.1.1 等离子刻蚀气体八氟环丁烷的包装标志应符合 GB 190 的相关规定，颜色标志应符合 GB/T 7144 的规定，标签应符合 GB/T 16804 的规定。本产品的安全信息见附录 C。

7.1.2 等离子刻蚀气体八氟环丁烷出厂时应附有质量合格证，其内容至少包括：

- 产品名称；
- 生产厂家名称；
- 生产日期或批号；
- 充装压力（MPa）或充装量（kg）；
- 本文件编号及产品规格，检测结果及检验员。

7.2 包装

7.2.1 等离子刻蚀气体八氟环丁烷的气瓶应符合 GB 5099 的规定。

7.2.2 等离子刻蚀气体八氟环丁烷的气瓶瓶阀材质应为钢质，不得使用铜或铜合金瓶阀。瓶阀应符合 GB/T 15382 的规定。

7.2.3 等离子刻蚀气体八氟环丁烷的充装应符合 GB/T 14193 的相关规定。等离子刻蚀气体八氟环丁烷气体的最大重装量 m 按式（3）计算：

$$m = F_r \times V \cdots \cdots (3)$$

式中：

- m——气瓶内八氟环丁烷的重量，kg；
- F_r ——八氟环丁烷的充装系数， $F_r=1.31\text{kg/L}$ ；
- V ——气瓶标明的内容积，L。

7.3 运输

气瓶的运输应符合 GB/T 34525 的相关规定。搬运时戴好钢瓶安全帽和防震橡皮圈，防止钢瓶碰撞、

损坏。

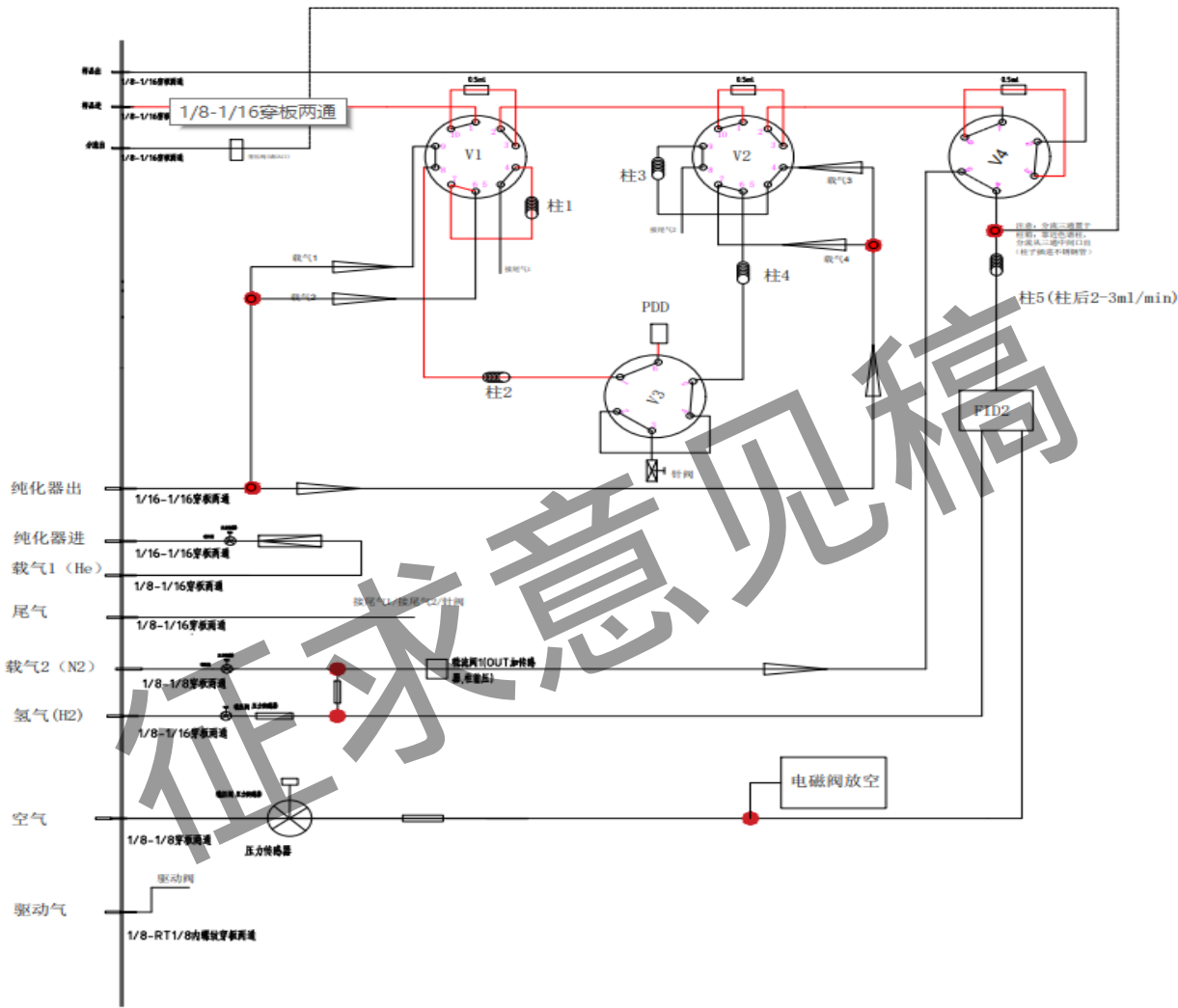
7.4 贮存

存放于阴凉、干燥、通风的库房内，远离火种、热源，不应暴晒。应与易燃、可燃物分开存放。应防止泄漏和瓶口被污染。

征求意见稿

附录 A
(资料性)
切割色谱流程示意图

等离子刻蚀气体八氟环丁烷中含量测定气路切割装置流程示意图见图A.1。



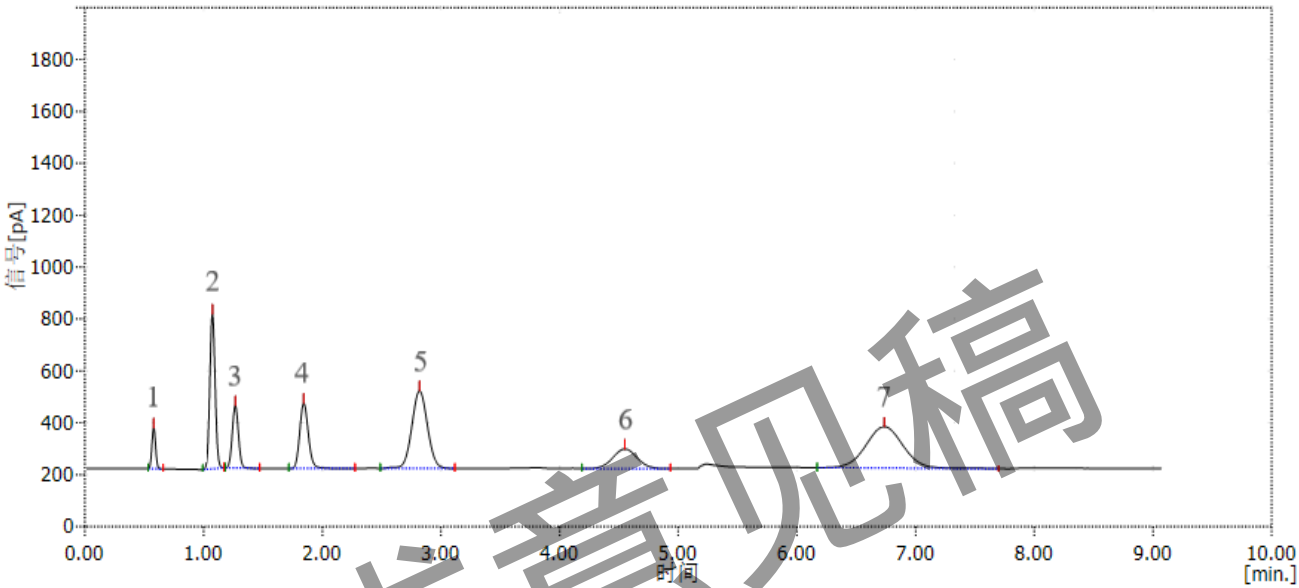
图A.1 色谱流程示意图

附录 B
(资料性)

氧+氩、氮气、一氧化碳、二氧化碳、烃（C₁~C₅）和其他氟碳化合物含量的测定典型色谱图

B.1 氧+氩、氮气、一氧化碳、甲烷、四氟化碳、二氧化碳、烃（C₁~C₅）标准样品典型色谱图

氧+氩、氮气、一氧化碳、甲烷、四氟化碳、二氧化碳、烃（C₁~C₅）标准样品典型色谱图见图B.1。



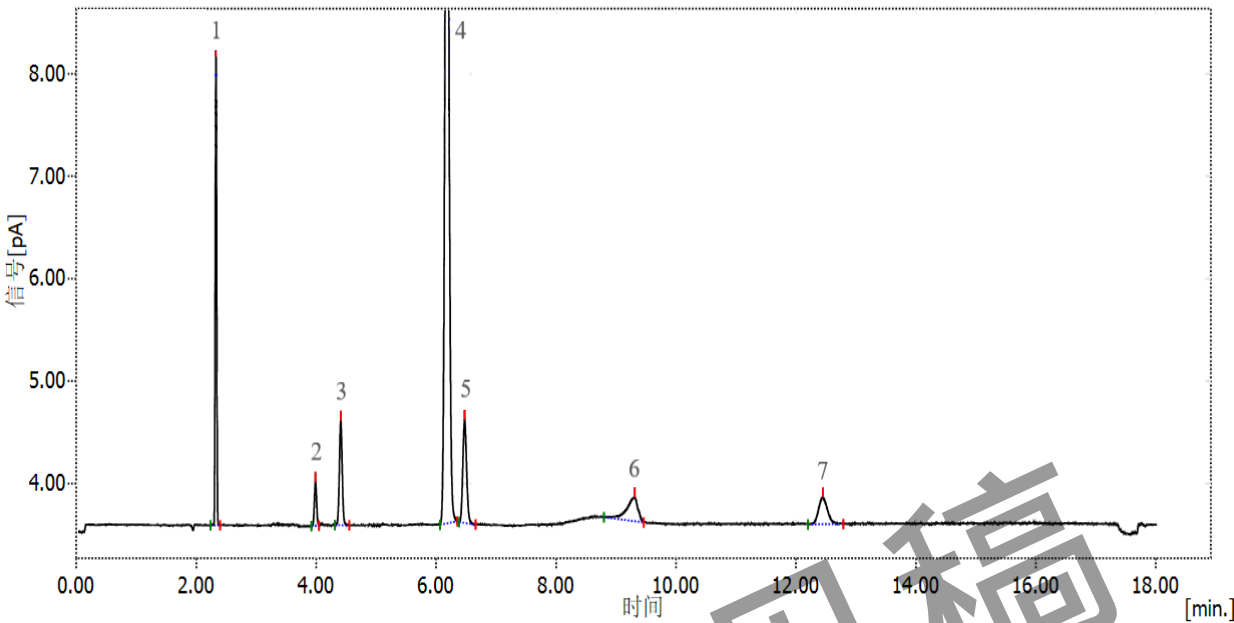
标引序号说明：

- 1——氢气（H₂）；
- 2——氧气（O₂）+氩气（Ar）；
- 3——氮气（N₂）；
- 4——一氧化碳（CO）；
- 5——甲烷（CH₄）；
- 6——四氟化碳（CF₄）；
- 7——二氧化碳（CO₂）。

图B.1 氧+氩、氮气、一氧化碳、甲烷、四氟化碳、二氧化碳、烃（C₁~C₅）标准样品典型色谱图

B.2 其他氟碳化合物标准样品典型色谱图

其他氟碳化合物标准样品典型色谱图见图B.2。



标引序号说明：

- 1——三氟一氯甲烷（R13）；
- 2——一氟甲烷（R41）；
- 3——二氟甲烷（R32）；
- 4——二氟一氯甲烷（R22）；
- 5——1,1,1-三氟乙烷（R143a）；
- 6——二氯二氟甲烷（R12）；
- 7——二氯一氟甲烷（R21）。

图B.2 其他氟碳化合物标准样品典型色谱图

附录 C
(资料性)
安全信息

C.1 基本理化性质

无色、无臭、非易燃的气体，密度 1.48g/cm^3 ，沸点 -6°C ，熔点 -41.4°C 。

C.2 危险性说明

若遇高热，容器内压增大，有开裂和爆炸的危险。遇高温会发生热解，产生氟化氢。

C.3 预防措施

呼吸系统防护：应该佩戴防毒面具。紧急事态抢救或撤离时，建议佩戴自给式呼吸器。

身体防护：穿工作服。

C.4 急救措施

吸入：脱离现场至空气新鲜处。静卧休息。注意保暖。就医。

灭火方法：切断气源。喷水冷却容器，可能的话将容器从火场移至空旷处。雾状水。

C.5 泄露应急处理

戴自给式呼吸器，穿工作服。切断气源，通风对流，稀释扩散。将漏气的容器移至空旷处，注意通风。漏气容器不能再用，且要经过技术处理以清除可能剩下的气体。