协会标准《电子工业用高纯硫酸》（讨论稿）编制说明

一、**工作简况**

**1、项目背景和立项意义**

电子工业用高纯硫酸，主要用于硅晶片的清洗、光刻、腐蚀、印刷电路板的腐蚀和电镀清洗，电子级硫酸用于硅晶片的清洗已有30多年的历史，电子级硫酸是半导体工业常用的八大化学式试剂之一，消耗量居第三位。电子工业用高纯硫酸与半导体的发展密切相关。随着电子工业的发展，超高纯硫酸的研制和生产亦得到了快速发展，我国已经能够进行MOS级、BV— Ⅲ 级高纯硫酸的生产。但是，每个厂家对硫酸的技术指标规定不统一，执行标准也不一致，产品质量水平参差不齐，为促进半导体集成电路产业发展的需求，因此，需要建立一个适用于半导体产业用高纯硫酸的技术标准，促使国内企业提高高纯硫酸的产品质量，统一高纯硫酸的技术规格，为高纯硫酸的生产、销售、采购及使用提供参考依据，对促进我国极大规模集成电路产业发展具有重要的意义。

目前国外标准有《SEMI C44 Specification and Guide for Sulfuric Acid》、《SEMI PV33 - Specification for Sulfuric Acid Used in photovoltaic Applications》，国内标准有《GB/T 534-2014工业硫酸》、《GB/T 625-2007化学试剂 硫酸》这些标准中规定的技术指标规格较低，已不能满足目前半导体产业发展的需求。

**2 任务来源**

根据（中色协科字[2019] 号）的要求，《电子工业用高纯硫酸》由苏州汉谱埃文材料科技有限公司牵头负责起草，计划编号：2019-0031-T/CNIA，要求于2020年完成。

**3 标准项目编制单位简况**

苏州汉谱埃文材料科技有限公司，致力于半导体产业超高纯化学品的研发、技术服务与销售，团队成员由美国、台湾、中国数位专家组成，专家由半导体原材料到芯片生产产业链上相关的专业人才。于2018年在江苏昆山成立，一年来，针对超高纯试剂的提纯形成独特的技术路线，并且申报了3项专利、12项发明专利，而且全权管理江苏赛夫特半导体材料检测技术有限公司，又参股上海赛夫特半导体材料公司的电子化学品的生产，从半导体产品的研发、检测到生产，在逐渐发展过程中，对半导体涉及的电子化学品有了更深理解与实践，而国内半导体电子化学品技术起歩较晚，我们坚持在超高纯产品核心技术中加大投入，继续扩大产品种类，以满足不同生产工艺的要求，持续探究超高纯化学品空白领域，立志成为半导体超高纯化学品的领军企业。

**主要工作过程**

接到行业标准制定计划任务后，在全国有色金属标准化技术委员会的组织下，苏州汉谱埃文成立了协会标准《电子工业用高纯硫酸》编制组，确定了编制组成员的任务分工和实验计划。编制组开展了相关国内外资料、标准的整理和研讨工作。

**二 标准编制原则和确定标准主要内容**

1. **编制原则**

本标准按照GB/T 1.1-2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》和GB/T 20001.4-2001《标准编写规则 第4部分： 化学分析方法》的要求进行编写。标准中简述了方法原理，确定了适用范围、等级划分及其杂质含量要求、检验规则、包装、运输、贮存等技术内容。

1. **标准主要内容说明**
	1. 标准题目的确定

本标准的题目完全能够高度概括标准主旨和中心，能够反映出电子工业用硫酸要求及检验方法。

2.2 范围

本标准规定了电子工业用高纯硫酸的分级、要求、检验方法、检验规则、标志、标签、包装、运输和储存及安全。

本标准适用于电子工业用高纯硫酸。该产品主要应用于光伏产业、液晶显示器件、集成电路和超大规模集成电路用硅片、芯片的清洗、蚀刻等。

2.3分级

电子工业用高纯硫酸按用途分为4个等级：

2.4要求

2.4.1 外观：无色透明液体。

2.4.2 电子工业用高纯硫酸应符合表1技术要求。

表1 技术要求

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  项目 | I级 | II级 | Ⅲ级 | IV级 |
| 主含量(H2SO4) w/ % | 95．0-97．0 |
| 外观 | 透明无色≤10≤10 |
| 痕量阴离子指标 | 氯化物（Cl-）w/(µg/kg) ≤ | 100 | 100 | 50 | 50 |
| 硝酸根（NO3-）w/(µg/kg) ≤ | 200 | 200 | 100 | 100 |
| 磷酸根（PO43-）w/(µg/kg) ≤ | 500 | 500 | 100 | 100 |
| 痕 量 阳 离 子 指 标 | 铝（Al）w/(µg/kg) ≤ | 200 | 10 | 1 | 0.1 |
| 锑（Sb）w/(µg/kg) ≤ | -- | 5 | 1 | 0.1 |
| 砷（As）w/(µg/kg) ≤ | -- | 10 | 1 | 0.1 |
| 钡（Ba）w/(µg/kg) ≤ | -- | 10 | 1 | 0.1 |
| 硼（B）w/(µg/kg) ≤ | 20 | 20 | 1 | 0.1 |
| 镉（Cd）w/(µg/kg) ≤ | -- | 10 | 1 | 0.1 |
| 钙（Ca）w/(µg/kg) ≤ | 300 | 10 | 1 | 0.1 |
| 铬（Cr）w/(µg/kg) ≤ | 200 | 10 | 1 | 0.1 |
| 铜（Cu）w/(µg/kg) ≤ | 100 | 10 | 1 | 0.1 |
| 铁（Fe）w/(µg/kg) ≤ | 200 | 10 | 1 | 0.1 |
| 铅（Pb）w/(µg/kg) ≤ | 300 | 10 | 1 | 0.1 |
| 锂（Li）w/(µg/kg) ≤ | -- | 10 | 1 | 0.1 |
| 镁（Mg）w/(µg/kg) ≤ | 300 | 10 | 1 | 0.1 |
| 锰（Mn）w/(µg/kg) ≤ | 200 | 10 | 1 | 0.1 |
| 镍（Ni）w/(µg/kg) ≤ | 100 | 10 | 1 | 0.1 |
| 钾（K）w/(µg/kg) ≤ | 300 | 10 | 1 | 0.1 |
| 钠（Na）w/(µg/kg) ≤ | 300 | 10 | 1 | 0.1 |
| 锡（Sn）w/(µg/kg) ≤ | 200 | 10 | 1 | 0.1 |
| 钛（Ti）w/(µg/kg) ≤ | 300 | 10 | 1 | 0.1 |
| 钒（V）w/(µg/kg) ≤ | -- | 10 | 1 | 0.1 |
| 锌（Zn）w/(µg/kg) ≤ | 200 | 10 | 1 | 0.1 |
| 其它元素由供需双方协定 |
| 颗粒 | （≥1.0µm）/（个/mL） | 由供需双方协定 |
| （≥0.5µm）/（个/mL） |
| （≥0.2µm）/（个/mL） |

2.5试验方法

2.5.1外观检验

用目视法观察外观。

2.5.2主含量测定

按GB/T 620的规定进行。

2.5.2.1 原理

以甲基红-亚甲基蓝为指示剂，用氢氧化钠标准滴定溶液中和滴定，测得硫酸的质量分数。

2.5.2.2 试剂

氢氧化钠标准滴定溶液：c（NaOH）=1.0mol/L;甲基红-亚甲基蓝混合指示剂。

2.5.2.3 分析步骤

用已称量的带磨口盖的小称量瓶称取0.5g试样，精确到0.0001g，将称量瓶和试样一起小心转移至盛有50mL水的250mL锥形瓶中，冷却至室温。向试样中滴加2～3滴甲基红-亚甲基蓝混合指示剂（2.5.2.2 试剂），用氢氧化钠标准滴定溶液（2.5.2.2 试剂）滴定至溶液成灰绿色为滴定终点。

2.5.2.4 结果计算

浓硫酸中硫酸（H2SO4）的质量分数w按下式计算：

w= $\frac{VcM}{2000m}$×100%

式中：

V————滴定时消耗的氢氧化钠标准滴定溶液（2.5.2.2）的体积，单位为毫升(mL);

c————氢氧化钠标准滴定溶液的浓度，单位为克每摩尔(mol/L);

m————试样的质量，单位为克（g）；

M————硫酸的摩尔质量（M=98.08），单位为克每摩尔（g/mol）。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，平行测定结果的绝对值应不大于0.20%。

2.5.3痕量阴离子含量测定

按CNIA/T XXXX-201X的规定进行。

2.5.4痕量阳离子含量测定

按CNIA/T XXXX-201X的规定进行。

2.5.5颗粒含量测定

按SJ/T 11638的规定进行。

2.6检验规则

2.6.1 本标准要求中规定的所有指标项目为出厂检验项目，应逐批检验。

2.6.2 用相同材料，相同的生产条件，连续生产或同一班组生产的同一级别的电子工业用硫酸为一批。

2.6.3 按照GB/T6678的规定进行采样。在洁净环境中使用专用的PFA塑料采样器进行采样，将采样器插至包装容器的中部和底部提取样品，所取样品不应小于200mL,混合均匀，装入两个洁净、干燥的塑料瓶中，密封保存。瓶上粘贴标签，注明：生产厂名，产品名称、批号、等级、采样日期和采样者姓名。一瓶用于检验，另一瓶保存备查，保留时间由生产厂家根据实际需要确定。

2.6.4 使用单位按照本标准的规定对收到的电子工业用硫酸进行验收。验货应在货到之日算起的一周内进行。

2.6.5 检验结果中如有指标不符合本标准要求时，应重新自包装物中采取两倍量样品进行复检，复检结果即使只有一项指标不符合本标准要求时，则整批产品为不合格。

2.7标志、包装、运输、贮存和质量证明书

2.7.1标志

包装箱外侧应有“小心轻放”、“防潮”、本标准编号以及GB190规定的“毒性物质”标志、“腐蚀性物质”标志和GB/T191规定的“向上”标志、“怕晒”等牢固清晰的标志，并标明：

1. 供方名称及地址；
2. 产品名称、牌号；
3. 产品等级及生产批号或生产日期；
4. 产品件数及重量（毛重/净重）。

2.7.2 包装

 I级、II级和III级电子工业用高纯硫酸采用PFA塑料容器包装，PFA塑料桶的壁厚应大于3mm，薄厚均匀，并应具有符合规定的防老化和抗冻性能及抗压、抗刺、抗磨功能。PFA塑料容器不应以回收塑料作为制造原料。容器口应为小开口，螺纹口、盖、垫圈等封口件配套完好，容器盖应牢固旋紧、密封不漏。每件净含量为200kg。IV级电子工业用高纯硫酸应用高纯洁净PFA材质的塑料瓶包装，包装容器的体积为500mL或1000mL，塑料瓶壁厚均匀。容器口应为小开口，螺纹口、盖、垫圈等封口件配套完好，容器盖应牢固旋紧、密封不漏,每瓶应用相同规格塑料袋密封，装入包装箱，箱体内应填满塑料泡沫防止包装瓶相互摩擦及外部挤压导致硝酸泄露。并将质量证明书及安全说明书和技术说明书一并放入包装箱内。

2.7.3 运输、贮存

2.7.3.1电子工业用硫酸的运输过程中应有遮盖物、防止日晒、雨淋。运输过程中要确保容器不泄露，不倒塌、不坠落、不损坏。严禁与碱类、活性金属粉末、金属制品等混装混运。运输时运输车辆应配备泄露应急处理设备。搬运时轻装轻卸，防止包装及容器损坏。

2.7.3.2 电子工业用硫酸应贮存于通风良好的库房里，防止日晒，雨淋。应与碱类、活性金属粉末、金属制品分开存放，切记混贮。贮存区应备有泄露应急处理设备和合适的收容材料。

2.7.4 质量证明书

每批产品应有质量证明书，其上写明：

1. 供方名称；
2. 产品名称及规格、牌号；
3. 产品批号；
4. 产品净重及数量；
5. 各项分析检验结果和检验部门的印记；
6. 本标准编号；
7. 出厂日期。

2.8 订货单（或合同）内容

订购本标准所列产品的订货单（或合同）应包含下列内容：

 a）产品名称；

 b）产品规格及要求；

 c) 数量；

 d）本标准编号；

 e）供需双方协商确定的其他要求。

2.9安全

2.9.1硫酸是腐蚀性溶液，其蒸气有刺激性并有毒，对皮肤和眼睛有强烈腐蚀作用，能产生严重的灼伤。工作场所应配备安全淋浴和洗眼设备。

2.9.2取用时必须在通风良好的场所或通风橱内进行。操作人员应穿戴好大小合适的防护用具。

三、标准水平分析

 通过文献检索，网上查询，国内还没有专门针对用于集成电路产业用《电子工业用高纯硫酸》标准。

四 与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性标准的协调性

本标准属于高纯硫酸产品标准，与现行法律、法规和相关标准相协调、无冲突。本标准属于首次制定标准。

五 重大分歧意见的处理经过和依据

编制组根据起草前确定的编制原则进行了标准起草，标准起草小组前期进行了充分的准备和调研，并做了大量调查论证、信息分析和实验工作，在主要技术内容上，行业内取得了较为一致的意见，标准起草过程中未发生重大分歧意见。

六、标准作为强制性标准或推荐性标的建议及其理由

标准为高纯硫酸产品标准，适用于硫酸生产运输过程中的一般性通用要求，建议本标准作为推荐性协会标准发布实施

七、贯彻标准的要求和措施建议（包括组织措施、技术措施、过渡办法等内容）

本标准为集成电路产业用高纯硫酸产品标准之一，为使标准能更好地发挥作用，提高生产高纯硫酸企业的产品质量水平。建议针对标准《电子工业用高纯硫酸》制定切实可行的贯彻措施，使各相关单位及生产厂家充分掌握标准中所规定的分级标准，让标准在高纯硫酸的生产和应用过程中得以广泛推广。同时，对标准执行情况进行跟踪调查，及时发现标准执行中的问题，不断修改完善，提升标准水平，提高标准的科学性、合理性、协调性和可操作性。

八、代替或废止现行有关标准的建议

电子级多晶硅生产中，高纯硫酸做为一项重要的材料，其产品质量对电子级多晶硅的品质有重要的影响。该标准的制定，有利于生产单位对质量的管控，对保证行业内电子级多晶硅产品质量具有重要的作用。本标准的发布和实施能有效的规范电子级多晶硅生产单位对高纯硫酸质量的把控，这对于提高我国电子级多晶硅的产品质量有深远的意义。

 标准编制组

 2019年10月10日