

# 行业标准《六氯乙硅烷杂质含量的测定 电感耦合等离子体质谱法》 编制说明（预审稿）

## 一、工作简况

### （一）立项目的及意义

六氯乙硅烷，英文名称：Hexachlorodisilane，简写 HCDS，是一种性能稳定、挥发性低的湿度敏感型液体，在《重点新材料首批次应用示范指导目录》（2018 版）（四）62 中明确提及。HCDS 在多种高级薄膜淀积（半导体存储和逻辑芯片制造技术）工艺中发挥着至关重要的作用，即在低温工况下可替代硅烷或二氯甲硅烷应用于高品质氧化硅和氮化硅薄膜的积淀工艺中。六氯乙硅烷按纯度可以分为：高纯度级别和普通纯度级别。高纯度级别六氯乙硅烷的纯度>99%，作为化学气相淀积（CVD）、原子层沉积（ALD）的前体用于半导体领域，亦可作为前体用于太阳能领域，在光纤、航空航天领域也有应用。普通纯度级六氯乙硅烷的纯度在 95%-98%，主要用作工业生产或者提纯。

目前，六氯乙硅烷的生产市场主要集中在日本、韩国、美国、德国等国家。国内主要依赖进口，随着国内生产能力的提升，以及电子级六氯乙硅烷的使用越来越多，国内市场前景广阔。洛阳中硅高科技为了顺应市场需求，从 2015 年开始研发硅基电子材料，是多晶硅行业内首家从多晶硅系统的回收料中提取副产物——六氯乙硅烷的企业，进行精馏提纯后得到了高纯度六氯乙硅烷。目前公司已经具备年产 10 吨的产品线，生产出质量稳定的高纯度 HCDS，填补了国内空白，替代了部分进口六氯乙硅烷，产品质量得到客户的认可。在产品研发的同时，开发建立了六氯乙硅烷中杂质含量的测定方法，为保证产品品质提供了强有力的保障。

本标准的制定统一了行业内对六氯乙硅烷中杂质含量的测定方法，为六氯乙硅烷的质量提供保障。

### （二）任务来源

根据 2020 年 7 月 22 号《工业和信息化部办公厅关于印发 2020 年第二批行业标准制修订和英文版项目计划的通知》（工信厅科函[2020]181 号）的文件精神，《六氯乙硅烷中杂质含量的测定 电感耦合等离子体质谱法》由全国有色金属标准化技术委员会、全国半导体设备和材料标准化技术委员会材料分技术委员会归口，全国半导体设备和材料标准化技术委员会材料分技术委员会具体组织编制，计划编号 2020-0720T-YS，完成年限为 2022 年。

### （三）主要参加单位和工作成员及其所做的工作

## 1、标准项目编制单位

本项目由洛阳中硅高科技有限公司、亚洲硅业（青海）股份有限公司、新特能源股份有限公司、新疆大全新能源股份有限公司等单位共同提出并起草，编制组成员单位均具备《六氯乙硅烷中杂质含量的测定 电感耦合等离子体质谱法》的产品检测和研发能力。

## 2、编制组成员单位简介及承担工作

洛阳中硅高科技有限公司是六氯乙硅烷的生产单位，也是本标准的牵头单位和执笔单位，是世界 500 强中国五矿、中国中冶下属的国有高新技术企业，成立于 2003 年 3 月，注册资本金 10.57 亿元。中硅高科拥有一个生产基地和一个产业孵化基地，拥有行业唯一的多晶硅制备技术国家工程实验室、河南省超高纯硅材料工程研究中心等研发平台，设立了博士后科研工作站，也是我省唯一符合工信部光伏制造行业规范条件的企业。目前公司已形成 2 万吨/年太阳能级高纯多晶硅、1000 吨/年电子级多晶硅以及相应的光纤级四氯化硅、电子级三氯氢硅、电子级二氯二氢硅、电子级六氯乙硅烷等集成电路用硅基电子特气生产规模。标准主编单位洛阳中硅高科技有限公司在标准的编制过程中，积极主动收集国内外的六氯乙硅烷检测方法标准，对有代表性企业进行调研，根据了解到的情况，编制标准文本，公司带领编制组成员单位认真细致修改标准文本，征求多家企业的意见，最终带领编制组完成标准的编制工作。

亚洲硅业（青海）股份有限公司建设有年产 20000 多吨高纯多晶硅生产项目。公司所属分析中心拥有三十万级、十万级、千级、局部百级的洁净分析环境。检测设备齐全，具备该标准相关实验条件和分析能力。同时亚洲硅业（青海）股份有限公司积极参加标准调研工作，针对标准的讨论稿和征求意见稿提出修改意见，并为标准的复验工作并提供了重复性验证数据。

江苏中能硅业科技发展有限公司是世界领先的集研发、生产、销售、服务于一体的高纯多晶硅新能源企业。中能硅业所拥有检测技术中心已通过 CNAS 认可，其实验室的环境设施、人员、设备等具备该方法相关实验条件和分析能力。针对标准的讨论稿和征求意见稿提出修改意见，并为标准的复验工作并提供了重复性验证数据。

新疆大全新能源股份有限公司是国内专业从事高纯光伏多晶硅材料生产、加工和销售的企业，是多晶硅行业主要的市场参与者之一。大全能源所属的检测中心拥有国家发改委认定的“光伏硅材料开发技术国家地方联合工程实验室”“国家企业技术中心”、兵团发改委认定的“兵团光伏硅材料工程实验室”等称号。检测中心拥有数千平米的实验场地，包含千级、百级等洁净分析环境；拥有各类精密检测设备及其他检测设备，拥有多名硕士、

本科等高学历专业技术人员。检测中心的环境设施、设备、人员等均具备该方法相关实验条件和分析能力。针对标准的讨论稿和征求意见稿提出修改意见，并为标准的复验工作并提供了重复性验证数据。

内蒙古通威高纯晶硅有限公司。

### 3、主要工作成员所负责的工作情况

#### (四)

#### (四) 主要工作过程

##### 1、起草阶段

标准起草单位和参编单位在接到行业标准制定计划任务后，在全国半导体设备和材料标准化技术委员会材料分技术委员会的组织下，洛阳中硅高科技公司和参编单位成立了标准编制组，确定了编制组成员的任务分工和计划。标准编制组开展了查询相关国内外资料、标准的整理和研讨工作，发现没有相关的 SEMI 标准，同时标准编制组也充分调研了本公司和同行业其他单位的六氯乙硅烷中杂质的检测方法，并组织相关技术人员进行了六氯乙硅烷中杂质含量检测的试验工作，结合实际情况和具体的试验结果，对拟制定标准所涉及的内容、范围、适用性、可操作性、科学性等内容进行了认真研讨、论证和改进，通过试验，初步确立了方法标准的内容。最终形成了《六氯乙硅烷中杂质含量的测定 电感耦合等离子体质谱法》的讨论稿，并在编制组成员单位内进行了充分的讨论。

2021 年 3 月在山东德州召开了第一次标准起草工作小组会议，广泛征求企业的意见。在此次讨论会上，专家们就试验条件、仪器设备、试验步骤等进行了认真的讨论并提出了意见。工作组会议后，起草小组根据会议要求对讨论稿进行了修改，并针对意见，起草小组制定了标准验证试验的方案，于 2021 年 4 月开展验证试验。本次会议还吸纳了新疆大全新能源股份有限公司和内蒙古通威高纯晶硅有限公司为编制组新成员。

##### 2、征求意见阶段

##### 3、审查阶段

##### 4、报批阶段

## 二、标准编制原则和确定主要内容的依据

### 1 编制原则

本标准按照 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》和 GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第 4 部分：试验方法标准》的要求进行编写。标准中主要包含范围、规范性引用文件、原理、干扰因素、试验条件、试剂或材料、仪器

设备、样品、试验步骤、试验数据处理、精密度、试验报告等内容。

## 2 标准主要内容的确定依据

### 2.1 原理

该方法原理是取少量高纯水于干净的聚四氟乙烯或 PFA 坩埚中，取一定量六氯乙硅烷样品倒入坩埚内，在高纯氮气保护下六氯乙硅烷挥发至干，加入氢氟酸进行消解，蒸干后用硝酸溶液定容，引入电感耦合等离子体质谱仪测定溶液中待分析元素的含量。

### 2.2 检测范围及检出限

洛阳中硅高科技有限公司针对线性范围和检出限做了相关试验。其中线性范围采用校准曲线法定量，即用 2%硝酸溶液准确配制 0ng/g、0.5ng/g、1ng/g、2ng/g、5ng/g、10ng/g 六个浓度点的钠、镁、铝、钾、钙、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、镓、砷、铅、钡、锂、锶、铋、钼混合标准系列溶液，用电感耦合等离子体质谱仪测试各元素的相关系数均大于 0.999。

方法的检出限是指一个给定的分析方法在特定条件下能以合理的置信水平检出被测物的最小浓度。分析方法随机误差的大小不但与仪器噪声有关，而且决定了方法全过程所带来的误差总和，与样品性质、预处理过程都有关系。为了能反映分析方法在整个分析处理过程的误差，可采用已知结果的标准物质（0.05ng/g）按照分析步骤进行测量，通过分析 5 份已知结果的实际样品，计算方法的检出限见表 1：

表 1 方法检出限测试数据

元素	1#		2#		3#		4#		5#		X 均值	S	C <sub>L</sub> /ng/g
	浓度/ng/g	X/cps											
Li	0.497	34713.4130	0.501	34993.0780	0.535	37370.2301	0.514	35901.9891	0.482	33664.6694	70013.73	3602.9684	0.077
Na	0.508	72204.7684	0.465	66086.9259	0.465	66086.9259	0.515	73200.6962	0.510	72489.3192	45426.38	2283.9894	0.075
Mg	0.512	45143.9509	0.553	48762.5277	0.480	42319.6959	0.516	45496.9828	0.515	45408.7248	36695.48	1551.5419	0.063
Al	0.497	36676.3057	0.474	34928.0587	0.483	35614.0797	0.506	37347.5736	0.528	38911.4064	44380.21	1289.4070	0.044
K	0.480	43385.9445	0.503	45464.8543	0.508	45916.7912	0.489	44199.4309	0.475	42934.0075	196.96	5.4170	0.041
Ca	0.498	199.0370	0.514	205.4317	0.487	194.6406	0.480	191.8428	0.485	193.8412	1825.36	49.8568	0.041
Ti	0.500	1828.2145	0.509	1861.1553	0.492	1798.9338	0.514	1882.0178	0.480	1756.4768	4561.21	69.4379	0.023
V	0.497	4563.0493	0.507	4654.8611	0.501	4599.7740	0.489	4489.5998	0.490	4498.7810	6302.66	166.5847	0.040
Cr	0.498	6397.8234	0.508	6526.4228	0.474	6089.1847	0.485	6230.6441	0.488	6269.2239	39942.37	624.9502	0.023
Mn	0.489	39618.2961	0.494	40023.3912	0.506	40995.6193	0.487	39456.2581	0.489	39618.2961	29844.76	1544.5109	0.078
Fe	0.500	29808.9839	0.508	30286.0564	0.514	30643.8608	0.457	27244.7189	0.524	31240.2015	12498.62	443.2684	0.053
Co	0.488	12193.7755	0.499	12468.6352	0.479	11968.8903	0.512	12793.4693	0.523	13068.3290	3463.44	80.6383	0.035
Ni	0.483	3371.2144	0.495	3455.0580	0.489	3413.1362	0.513	3580.8236	0.501	3496.9799	9922.50	352.2520	0.053
Cu	0.494	9854.6754	0.480	9575.3931	0.511	10193.8039	0.482	9615.2906	0.520	10373.3425	1603.99	25.9804	0.024
Zn	0.495	1589.8462	0.510	1638.0721	0.499	1602.7065	0.489	1570.5559	0.504	1618.7818	26014.12	1025.2781	0.059
Ga	0.521	27041.8119	0.501	26003.7385	0.470	24394.7247	0.515	26730.3898	0.499	25899.9311	778.10	19.4992	0.038
As	0.516	803.0039	0.503	782.7732	0.493	767.2111	0.505	785.8856	0.483	751.6490	41195.88	1612.4992	0.059
Sr	0.499	41562.3658	0.511	42561.8616	0.461	38397.2959	0.501	41728.9485	0.501	41728.9485	8334.33	264.3470	0.048
Ba	0.499	8398.2810	0.508	8549.7530	0.503	8465.6019	0.498	8381.4508	0.468	7876.5441	1251.42	30.1415	0.036
Pb	0.508	1272.4621	0.490	1227.3749	0.516	1292.5009	0.496	1242.4040	0.488	1222.3652	15018.33	402.2444	0.040
Bi	0.509	15506.2335	0.491	14957.3403	0.473	14408.4471	0.499	15201.2928	0.493	15018.3284	59181.41	1407.4763	0.036

根据统计计算结果得出各元素的方法检出限见表 2。

表 2 方法检出限

元素	Li	Na	Mg	Al	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Sr	Mo	Ba
检出限	0.06	0.08	0.08	0.06	0.04	0.04	0.04	0.02	0.04	0.02	0.08	0.05	0.03	0.05	0.02	0.06	0.04	0.06	0.05	0.04

根据杂质元素含量的多少加入已知浓度的混合标准溶液，通过计算回收率验证该方法的正确性，数据见表 3：

表 3 回收率

元素	Li	Na	Mg	Al	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe
回收率/%	105	112	96	104	96	102	100	90	103	98	109
元素	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Sr	Mo	Ba	Pb	Bi
回收率/%	75	83	86	83	105	75	90	84	81	78	77

方法回收率除了与浓度水平相关，受目标物质特性、样品基质类型、测试方法本身和试验操作等多个因素的影响。本方法采用称样时添加目标物标准溶液进行方法回收率试验，以获得方法全程回收率，根据以上验证数据得出该方法全程回收率在 75%~112%之间。

### 2.3 规范性引用文件

六氯乙硅烷是液体样品，取样时需关注安全问题，所以引用文件 GB/T 6678 化工产品采样总则、GB/T 6680《液体化工产品采样通则》和 GB/T 3723《工业用化学产品采样安全通则》。

### 2.4 干扰因素的确认

#### 2.4.1 取样条件

因六氯乙硅烷极易与水发生水解反应，会影响测试结果，因此取样时应保证取样瓶清洁干燥，取样采用密闭方式以减少样品与空气接触，取样结束后立即加盖密封。六氯乙硅烷样品取完样后要及时检测，不宜放置时间太久，否则挥发物附着在取样瓶口经摩擦产生的静电容易着火。

#### 2.4.2 样品预处理过程

六氯乙硅烷样品挥发过程中温度不宜过高，一般不宜超过 75℃，待样品完全挥干后才能升温进行消解，否则容易着火。

杂质含量差异较大的样品要分开处理，氮气要保证微正压保护，否则容易交叉污染。

电感耦合等离子体质谱仪测试过程中基体效应对测试结果的准确性和稳定性有极大的干扰，尤其是杂质含量在 ng/g 水平，因此要确保样品完全挥发干净以消除硅基的干扰。

2.4.3 采用 Agilent7900 质谱仪，通过测试大量的样品试液，得出各元素的推荐质量数见表 4，以消除质谱型干扰。

表 4 待测元素的质量数

元素	同位素质量数	元素	同位素质量数	元素	同位素质量数
Li	7	Na	23	Mg	24
Al	27	K	39	Ca	44

Ti	49	V	51	Cr	52
Mn	55	Fe	56	Co	59
Ni	60	Cu	63	Zn	66
Ga	69	As	75	Sr	88
Mo	95	Ba	137	Pb	208
Bi	209	-	-	-	-

## 2.5 试验条件

2.5.1 六氯乙硅烷在潮湿环境中极易产生水解物，且水解物在空气中经摩擦静电易着火，一般要求其环境温度为  $23\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，相对湿度不大于 65%。对于痕量杂质的分析，一般要求实验室环境要满足满足 GB/T 25915.1 中定义的 ISO 6 级的要求，对于超痕量杂质的分析，要满足 GB/T 25915.1 中定义的 ISO 5 级的要求。

2.5.2 加酸量的多少将直接影响样品的消解时间及是否消解完全，经过反复多次试验，1g~5g 样品的最佳加酸量是 1.0mL~1.5mL。

2.5.3 样品挥发过程的温度以  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$  为宜，待样品完全挥干后，再升高温度至  $130\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 135\text{ }^{\circ}\text{C}$  以确保硅基挥发干净，消除硅基体对待测元素的干扰。

## 2.6 试验步骤

### 2.6.1 工作曲线的绘制

按照电感耦合等离子体质谱仪操作说明设定适当的工作条件，并进行调谐，以达到最佳灵敏度的测试条件。首先测试超纯水中各待测元素的含量，确认设备的可靠性与稳定性。配制与样品溶液中待测元素含量接近的标准工作溶液，在电感耦合等离子体质谱仪上进行测试，以系列标准溶液中各元素信号值为纵坐标，各元素质量浓度为横坐标绘制工作曲线。各元素工作曲线相关系数应优于 0.999，否则需重新配制系列标准溶液。

### 2.7 精密度

重复性试验验证：4 月份主编单位洛阳中硅高科技公司首先进行了重复性试验，4 月 13 日编制完成试验方案，并发送至五家单位验证。

由于六氯乙硅烷样品属于危险化学品，无法邮寄运输，因此参加验证的实验室以自家生产的六氯乙硅烷产品作为样品，在同一实验室由同一操作员使用相同的设备，按相同的测试方法，在短时间内对同一样品进行测试，每个浓度水平的样品重复测试 6 次，记录有关参数，包括设备信息、环境条件、测试结果等。测试结果保留至小数点后三位。

部分元素如钠、镁、钾、钙、钛、铁、镍等元素容易受环境因素干扰，所用器皿、人员、环境需要严格控制。

五家单位的验证数据详见附件：

根据五家单位的验证数据确定不同含量范围的相对标准偏差见表 5:

表 5 相对标准偏差 RSD(%)

被测组分含量 ng/g	0.1	1	10	>10
中硅高科	39	30	14	/
中能硅业	40	24	16	14
内蒙通威	23	27	6	/
亚硅硅业	41	24	26	17
新疆大全	39	35	23	18
RSD (%) 定值	41	35	26	18

详细验证数据见附件《六氯乙硅烷中杂质含量的测定 电感耦合等离子体质谱法》试验报告。

再现性限：因六氯乙硅烷样品属于危险化学品，有刺激性气味，与水剧烈反应，样品在实验室放置 1 天后，样品瓶口会产生白色水解物，该白色水解物摩擦极易着火，因此不便于用实验室常用的取样瓶物流运输和长期保存，无法通过快递实现样品流转。六氯乙硅烷在运输过程中应遵守《危险化学品安全管理条例》，运输工具采用的小罐容器有严格的规定，目前我公司销售时采用小罐灌装，小罐的接口是按照客户要求定制的，对接口的材质要求也较高，所以样品即使在实验室间流转，其他实验室也没有接口将样品取出，因此未进行实验室间的验证工作，在本标准中未予体现再现性限。

### 三、标准中涉及专利的情况

本标准不涉及专利或知识产权。

### 四、预期达到的社会效益等情况

中国国务院于 2003 年启动中长期科技发展规划的制定工作，并于 2006 年完成发布《国家中长期科学和技术发展规划纲要(2006-2020 年)》，规划纲要确定了包括《极大规模集成电路制造技术及成套工艺》项目在内的 16 个重大专项。在国家 02 专项的推动下，国内半导体产业得以强劲发展。

六氯乙硅烷，是一种性能稳定、挥发性低的湿度敏感型液体。六氯乙硅烷属于硅烷类半导体前体，在多种高级薄膜淀积（半导体存储和逻辑芯片制造技术）工艺中发挥着至关重要的作用。现在六氯乙硅烷的应用越来越多，交易和流通越来越普遍，也越来越被行业所重视。但国内市场主要依赖进口，同时行业内缺少六氯乙硅烷的测试标准方法，无法为六氯乙硅烷的质量控制提供保障。因此，六氯乙硅烷的检测方法标准的制定可以为产品质量的保证和提升提供技术支撑。

### 五、标准水平分析

六氯乙硅烷的组分和杂质含量是评价六氯乙硅烷质量的两类指标，其中组分含量的检测已经制定了行业标准，但六氯乙硅烷杂质含量的检测目前国内还没有标准，本标准填补了六氯乙硅烷杂质含量检测方法的空白，可以满足六氯乙硅烷的杂质含量检测需求，与国内外同类标准相比，本标准总体达到国内先进水平。

## 六、与现行法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性标准的协调配套情况

目前没有六氯乙硅烷杂质检测的标准，本标准的制定是对六氯乙硅烷产品标准的配套方法标准，与现行法律、法规、规章及相关标准不冲突，与已有标准协调一致。标准的格式和表达方式等方面完全执行了现行的相关标准和有关法规，符合 GB/T 1.1 的有关要求。

## 七、重大分歧意见的处理经过和依据

本标准在制定过程中广泛征求意见，在制定过程中无重大分歧意见。

## 八、标准性质的建议说明

建议本标准的性质为推荐性行业标准。

## 九、贯彻标准的要求和措施建议

组织措施：应在实施前保障标准文本的宣传力度，让全国半导体设备和材料标准化技术委员会材料分技术委员会和编制组单位了解本标准内容，介绍本标准的检测方法及实施的关键技术要素，促进更多的企业和科研单位了解、掌握六氯乙硅烷杂质含量的检测方法，促进标准的顺利实施。

## 十、废止现行有关标准的建议

无。

## 十一、预期效果

本标准是首次制定，实施本标准与现有的其他标准没有冲突之处。本标准的制定和推广，有利于规范行业的发展，有利于国内半导体材料、特别是六氯乙硅烷的质量监控与品质提升。

## 十二、其他需要说明的事项

标准编制组

2021年6月