

团体标准《高纯四氯化铪》

编制说明

1. 工作简况

1.1 任务来源及计划要求

本标准的制定任务来源于中国有色金属工业协会，由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）归口。项目计划周期为 18 个月，旨在建立规范高纯四氯化铪技术要求和质量控制体系的团体标准。项目于 2024 年 9 月启动，主编单位为国核维科锆铪有限公司。

1.2 本标准涉及的产品简介

高纯四氯化铪（ HfCl_4 ）为淡黄色粉末，主要用于制备半导体前驱体中的高 K 介电薄膜，是化学气相沉积（CVD）和原子层沉积（ALD）等工艺的重要原材料。其纯度直接影响 14nm 以下制程芯片的性能与稳定性。

1.3 起草单位情况

主编单位：国核维科锆铪有限公司，为国内高纯四氯化铪主要生产商，其产品经下游企业进一步纯化加工后，出口至欧美、日韩等地。

参编单位：国核宝钛锆业股份公司、广东先导稀材股份有限公司、厦门恒坤新材料科技股份有限公司、中核晶环锆业有限公司、有研资源环境技术研究院（北京）有限公司，覆盖锆铪材料产业链上下游。

1.4 主要工作过程

1.4.1 起草阶段

起草组系统调研了国内外高纯四氯化铪的产业现状、技术指标及市场需求，结合国内企业的生产工艺和质量控制经验，拟定标准草案。重点围绕化学成分、粒度分布、外观质量等核心指标展开研究。

1.4.2 征求意见阶段

.....

2. 标准编制原则和确定标准主要内容的论据

2.1 标准编制原则

技术先进性：对标国际半导体材料要求，设定严于常规水平的铪含量限值（ $\text{ZrCl}_4 / (\text{ZrCl}_4 + \text{HfCl}_4) \leq 0.02\%$ ）和多项痕量杂质控制指标。

产业适用性：结合国内规模化生产（年产 100 吨以上）的实际情况，明确检测方法与验收规则。

自主可控性：推动半导体关键材料国产化，降低对进口材料的依赖。

2.2 主要技术内容的论据

2.2.1 化学成分的规定

国际上半导体行业相关企业采购超高纯四氯化铪用于制备 14nm 以下制程芯片，核心需求为“超纯、可控、稳定”。通过极限纯度控制、精确的物理特性及严格封装，确保其在纳米级薄膜沉积中的可靠性。任何细微的杂质或工艺波动都可能导致芯片良率下降，如关键金属杂质（如 Fe、Cu、Cr、Ni 等），会导致电学缺陷。过渡金属（如 Ti、Zr）需严格分离，因化学性质相似，残留会导致介电性能偏移。

本标准为下游企业进一步纯化处理奠定基础，降低杂质元素含量纯化难度，以下游企业高纯四氯化铪原料采购要求为基础，结合国内现有铪分离技术、氧化铪氯化、粗四氯化铪提纯等高纯四氯化铪制备工艺，在实现批量制备高纯四氯化铪的前提下，制定了高纯四氯化铪的化学成分要求，具体见表 1。

表1 化学成分

产品名称		质量分数 (%)
HfCl ₄ 含量，不小于		99.97
ZrCl ₄ /(ZrCl ₄ +HfCl ₄)，不大于		0.02
杂质元素含量，不大于	Al	0.002
	Ca	0.001
	Cu	0.001
	Fe	0.005
	Cr	0.002
	Mg	0.001
	Mn	0.001
	Mo	0.001
	Nb	0.001
	Si	0.003
	Ti	0.001
	V	0.001
	Ni	0.001
	Sn	0.001
	Na	0.001
	Zn	0.001
Pb	0.001	
注：HfCl ₄ 含量为100%减去表中所列杂质元素质量分数实测值总和的余量。		

表 1 中规定 HfCl₄ 含量 ≥ 99.97%，重点控制 Zr、Al、Fe、Si 等 18 种杂质

元素，确保材料满足下游企业进一步纯化工艺要求。

2.2.2 物理性能

本标准中规定了粒度控制要求 $\leq 0.2\text{mm}$ 的颗粒占比 $\geq 95\%$ ，便于后续原料分散纯化处理。

2.2.2 外观与包装

明确淡黄色粉末的视觉标准，并规定密封包装与防潮运输要求，保障产品稳定性。

3. 主要实验（或验证）情况分析

起草单位通过优化锆铪分离技术（ $\text{ZrCl}_4/(\text{ZrCl}_4+\text{HfCl}_4)\leq 200\text{ppmm}$ ）、氧化铪氯化、粗四氯化铪提纯等工序，实现了杂质元素总量 $<300\text{ppm}$ 的稳定制备。为下游企业多级吸附-精馏纯化工艺、微波干燥等进一步纯化处理奠定了基础，降低了纯化处理工艺循环次数，节约了物料消耗，降低了纯化处理成本，经下游企业验证，经纯化处理后的产品在 CVD 镀膜工艺中表现出良好的成膜均匀性与介电性能。

针对高纯四氯化铪产品，起草单位按本标准规定的化学成分要求，检测得到高纯四氯化铪的 Hf 中 Zr、Fe、Cr、Cu、Si 等杂质元素含量，从而计算得到 $\text{ZrCl}_4/(\text{ZrCl}_4+\text{HfCl}_4)$ 含量以及四氯化铪中 Fe、Cr、Cu、Si 等其他杂质元素含量，检测结果如表 2 所示。

表 2 检测结果

		质量分数 (%)	
		标准要求	实测
HfCl ₄ 含量，不小于		99.97	99.98
ZrCl ₄ /(ZrCl ₄ +HfCl ₄)不大于		0.02	0.01
杂质元素含量，不大于	Al	0.002	<0.001
	Ca	0.001	<0.001
	Cu	0.001	<0.001
	Fe	0.005	0.003
	Cr	0.002	<0.001
	Mg	0.001	<0.001
	Mn	0.001	<0.001
	Mo	0.001	<0.001
	Nb	0.001	<0.001
	Si	0.003	0.002
	Ti	0.001	<0.001
	V	0.001	<0.001
Ni	0.001	<0.001	

	Sn	0.001	<0.001
	Na	0.001	<0.001
	Zn	0.001	<0.001
	Pb	0.001	<0.001
注：HfCl ₄ 含量为100%减去表中所列杂质元素质量分数实测值总和的余量。			

本标准不仅对产品化学成分做了要求，还规范了粒径、外观质量等检测要求，针对高纯四氯化锆易潮解特性，还规范了包装、运输、贮存等要求，确保其产品质量的稳定性，满足半导体前驱体材料标准要求，促进我国高端半导体行业自主化供应。

4. 标准水平分析

4.1 采用国际标准和国外先进标准的程度

未直接采用国际标准，但参考了 Orano（法国）、ATI（美国）等国际企业的内控标准，在 ZrCl₄ 含量、杂质控制等方面达到同等技术水平。

4.2 国家同类标准水平的对比分析

目前国内尚无高纯四氯化锆的国家或行业标准。本标准首次系统规定其技术要求和检测方法，填补了半导体前驱体材料标准空白。

5. 与现行法律、法规和强制性国家标准的关系

本标准符合《“十四五”原材料工业发展规划》《重点新材料首批次应用示范指导目录（2024年版）》等政策方向，与 GB/T 1.1-2020、GB/T 19077（粒度分布）等基础标准协调一致。

6. 重大分歧意见的处理经过和依据

编制过程中未出现重大技术分歧。针对粒度分布和取样规则等细节问题，通过多轮协商达成一致，确保标准可操作性强。

7. 标准作为强制性或推荐性的建议

建议作为推荐性团体标准发布，为行业提供技术依据，同时保留企业根据市场需求灵活调整的空间。

8. 贯彻标准的要求和措施建议

- (1) 组织标准宣贯会，面向生产企业、用户单位及检测机构推广实施。
- (2) 建议下游半导体企业优先采购符合本标准的产品，推动产业链协同升级。

9. 废止现有有关标准的建议

无对应现行标准，无需废止。

10. 其他应予说明的事项

(1) 专利声明：本文件不涉及已知专利。

(2) 产业协同：通过标准实施，可促进四氯化铪在航空航天耐热涂层、新能源电池、光学涂层等新兴领域的应用拓展。

11. 预期成果

(1) 技术提升：推动国内高纯四氯化铪纯度稳定性与一致性达到国际水平。

(2) 国产替代：助力半导体前驱体材料实现自主供应，预计国产化率提升至 70%以上。

(3) 经济效益：通过规模化生产及成本优化，预计三年内带动产业链产值增长超 10 亿元。

(4) 国际竞争力：支持国产材料进入全球高端半导体供应链。