

# 团 体 标 准

T/CNIA××××—202×

## 高纯四氯化铪

High purity hafnium tetrachloride

(送审稿)

××××-××-××发布

××××-××-××实施

中国有色金属工业协会

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。

本文件由中国有色金属工业协会提出。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）归口。

本文件负责起草单位：国核维科锆铪有限公司。

本文件参加起草单位：国核宝钛锆业股份公司、厦门恒坤新材料科技股份有限公司、有研资源环境技术研究院（北京）有限公司。

本文件主要起草人：周静、王珏、张天广、董岐、罗远辉。

## 高纯四氯化锆

## 1 范围

本文件规定了高纯四氯化锆的技术要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输、贮存及随行文件和订货单等内容。

本文件适用于制备半导体前驱体用高纯四氯化锆。

## 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/T 19077 粒度分析 激光衍射法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

## 3 术语和定义

GB/T 17433界定的术语和定义适用于本文件。

## 4 技术要求

## 4.1 化学成分

产品的化学成分应符合表1的规定。需方对化学成分有特殊要求时，有供需双方协商，并在订货单中注明。

表1 化学成分

产品名称		% (质量分数)
HfCl <sub>4</sub> 含量, 不小于		99.97
ZrCl <sub>4</sub> /(ZrCl <sub>4</sub> +HfCl <sub>4</sub> ), 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 <sub>4</sub> 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。		

#### 4.2 物理性能

产品粒度分布应符合表2的规定。需方有要求时，供方应提供产品粒径的实测数据。

表2 粒度分布

粒度规格	$D_{95} \leq 0.2\text{mm}$
粒度分布	$>0.2\text{mm}$ ，不大于5%
注：需方对粒度有其他需求时，由供需双方协商确定。	

#### 4.3 外观质量

产品为淡黄色粉末，无目视可见的夹杂物。

### 5 试验方法

5.1 化学成分参照附录高纯四氯化锆化学分析方法 杂质元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法执行，如有特殊要求由供需双方协商确定。

5.2 粒径测定按 GB/T 19077 的规定进行。或由供需双方协商确定。

5.3 外观质量用目视检查。

### 6 检验规则

#### 6.1 检查和验收

6.1.1 产品应由供方或第三方进行检验，保证产品符合本文件的规定及订货单的规定。

6.1.2 需方可对收到的产品按本文件的规定进行检验。如检验结果与本文件或订货单的规定不符时，应以书面形式向供方提出，由供需双方协商解决。质量异议应在收到产品之日起三个月提出。如需仲裁，应由供需双方在需方共同取样或协商确定。

#### 6.2 组批

产品应呈批提交验收，同批次产品应由采用同一批原料生产得到。

#### 6.3 检验项目及取样

检验项目及取样应符合表3的规定。每批产品出厂前应进行化学成分、粒度分布和外观质量的检测。

表3 检验项目和取样规则

检验项目	取样规定	要求的 章节号	试验方法 的章节号
------	------	------------	--------------

检验项目	取样规定	要求的章节号	试验方法的章条号
化学成分	产品 10 袋以内应全部取样，每袋取样约 20g；10 袋及以上随机抽取 20%进行取样，但不能少于 10 袋，每袋取约 20g，混匀后采取四分法缩分，封存样不小于 50g 样品。	4.1	5.1
粒度分布	每批产品中随机抽取一袋，取样约 20g。	4.2	5.2
外观质量	逐袋	4.3	5.3

#### 6.4 检验结果的判定

6.4.1 化学成分检验结果不合格时，允许从同一批产品中加倍取样，对不合格项目进行复检，如仍有检验结果不合格，则判该批产品不合格。

6.4.2 粒度分布检验结果不合格时，则判该批产品不合格。

6.4.3 外观质量不合格时，则判该袋产品不合格。

### 7 标志、包装、运输、贮存和随行文件

#### 7.1 标志

每袋产品外标签上应注明：

- a) 供方名称；
- b) 产品名称；
- c) 粒度规格；
- d) 毛重或净重；
- e) 批号；

#### 7.2 包装

7.2.1 产品袋装时应内用塑料袋密封包装，外用塑料桶包装。每袋重  $25\text{kg}\pm 0.05\text{kg}$ 。

7.2.2 需方对包装有特殊要求时，由供需双方另行协商。

#### 7.3 运输、贮存

7.3.1 产品在运输过程中应防止包装袋的破损并注意防潮。

7.3.2 产品应存放在阴凉、干燥、通风的库房。

#### 7.4 随行文件

每批产品应附有质量证明书，至少应包括如下内容：

- a) 产品质量保证书，内容如下：
  - 产品的主要性能及技术参数；
  - 产品特点（包括制造工艺及原材料的特点）；
  - 对产品质量所负的责任；
  - 产品获得的质量认证及带供方技术监督部门检印的各项分析检验结果。
- b) 产品合格证，内容如下：
  - 检验项目及其结果或检验结论；
  - 批量或批号；
  - 检验日期；
  - 检验员签名或盖章。

- c) 产品质量控制过程中的检验报告及其成品检验报告。
- d) 产品使用说明：正确搬运、使用、贮存方法等。
- e) 其他。

## 8 订货单内容

订购本文件所列产品的订货单内应包括以下内容：

- a) 产品名称；
- b) 粒度规格；
- c) 净重和袋数；
- d) 本文件编号；
- e) 其他。

## 附录 A

## 高纯四氯化锆化学分析方法

## 杂质元素的测定

## 电感耦合等离子体发射光谱法

警示——使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

## A.1 范围

本文件规定了电感耦合等离子体发射光谱法测定高纯四氯化锆中铝、钙、铈、铬、铜、铁、镁、锰、钼、钠、镍、铅、硅、锡、钛、钒、锌、锆含量的测定方法。

本文件适用于电感耦合等离子体发射光谱法测定高纯四氯化锆中铝、钙、铈、铬、铜、铁、镁、锰、钼、钠、镍、铅、硅、锡、钛、钒、锌、锆含量的测定。各元素测定范围见表4：

表4 各元素的测定范围

元素	测定范围/%	元素	测定范围/%	元素	测定范围/%
Al	0.0005~0.0500	Mn	0.0005~0.0500	Ti	0.0005~0.0500
Ca	0.0005~0.0500	Mo	0.0005~0.0500	V	0.0005~0.0500
Nb	0.0005~0.0500	Na	0.0005~0.0500	Zn	0.0005~0.0500
Cr	0.0005~0.0500	Ni	0.0005~0.0500	Zr	0.0100~5.0000
Cu	0.0005~0.0500	Pb	0.0005~0.0500		
Fe	0.0005~0.0500	Si	0.0005~0.0500		
Mg	0.0005~0.0500	Sn	0.0005~0.0500		

## A.2 原理

将试料溶解，根据电感耦合等离子体发射光谱法的检测原理，在电感耦合等离子体发射光谱仪上，于各元素选定的波长处测量其发射强度，按照工作曲线法计算各测定元素的质量浓度，实现定性定量分析。

## A.3 试剂或材料

除非另有说明，在分析中仅使用确认为优级纯的试剂。

A.3.1 水，GB/T 6682，二级。

A.3.2 氢氟酸（ $\rho \geq 1.12 \text{g/mL}$ ）。

A.3.3 硝酸（ $\rho \geq 1.40 \text{g/mL}$ ）。

A.3.4 氩气（ $\varphi \geq 99.99\%$ ）。

A.3.5 锆基体（ $\omega_{\text{Hf}} \geq 97.0\%$ ,  $\omega_{\text{Zr}} \leq 2.7\%$ ）。

A.3.6 无水乙醇（ $\omega \geq 99.5\%$ ）。

A.3.7 酸洗液：水：硝酸（5.3）：氢氟酸（5.2）=4.5:4.5:1（体积比）。

- A.3.8 铝标准溶液：1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。  
 A.3.9 钙标准溶液：1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。  
 A.3.10 铈标准溶液：1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。  
 A.3.11 铬标准溶液：1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。  
 A.3.12 铜标准溶液：1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。  
 A.3.13 铁标准溶液：1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。  
 A.3.14 镁标准溶液：1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。  
 A.3.15 锰标准溶液：1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。  
 A.3.16 钼标准溶液：1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。  
 A.3.17 钠标准溶液：1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。  
 A.3.18 镍标准溶液：1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。  
 A.3.19 铅标准溶液：1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。  
 A.3.20 硅标准溶液：1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。  
 A.3.21 锡标准溶液：1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。  
 A.3.22 钛标准溶液：1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。  
 A.3.23 钒标准溶液：1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。  
 A.3.24 锌标准溶液：1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。  
 A.3.25 锆标准溶液：10000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

注 1：除非另有说明，在分析中使用被确认为优级纯及以上纯度的试剂。

注 2：钨基体可使用金属钨。

注 3：上述标准溶液均应为有证标准溶液，可根据需要逐级稀释至一定浓度或使用其他浓度有证标准溶液代替使用，也可使用纯金属进行配制。

#### A.4 仪器设备

- 6.1 电感耦合等离子体发射光谱仪，分辨率小于0.007 nm（200nm处），波长范围为160 nm~850nm。  
 6.2 电子天平，分度值 0.1 mg。  
 6.3 各元素分析谱线见表5（推荐）。

表5 各元素分析谱线（nm）

元素	推荐谱线	元素	推荐谱线	元素	推荐谱线
Al	167.078	Mn	257.611	Ti	336.121
Ca	396.847	Mo	204.664	V	309.311
Nb	309.418	Na	589.592	Zn	206.200
Cr	267.716	Ni	221.648	Zr	272.262
Cu	213.598	Pb	168.215		
Fe	238.204	Si	288.158		
Mg	279.553	Sn	175.790		

#### A.5 样品

样品为淡黄色粉末，无目视可见的夹杂物。

## A.6 试验步骤

### A.6.1 试样

称取样品 (A.5)  $1.80\text{ g}\pm 0.01\text{ g}$ , 精确至  $0.0001\text{ g}$ 。

### A.6.2 空白试验

随同试样做空白试验。

### A.6.3 试液制备

将试样 (A.6.1) 置于  $100\text{ mL}$  塑料烧杯中, 加入约  $30\text{ mL}$  去离子水, 再加入  $3\text{ mL}$  氢氟酸 (A.3.2), 小心搅拌塑料烧杯中的溶液, 使所有样品完全溶解, 用去离子水将溶液定容至  $100\text{ mL}$  塑料容量瓶, 摇匀待用。

### A.6.4 工作曲线溶液的配制

#### A.6.4.1 钪基体制备

称取块状钪金属 ( $\omega_{\text{Hf}}\geq 97.0\%$ ,  $\omega_{\text{Zr}}\leq 2.7\%$ ) 应先用酸洗液 (A.3.7) 进行酸洗, 酸洗反应持续时间不少于  $5\text{ s}$ , 酸洗后的块状样品应呈现金属光泽, 酸洗后的块状样品再使用无水乙醇 (A.3.6) 清洗, 并在不大于  $50^\circ\text{C}$  的环境中烘干或吹干。

A.6.4.2 各称取  $1\text{ g}$  酸洗后烘干的钪金属置于聚四氟乙烯烧杯中, 添加  $1.5\text{ mL}$  氢氟酸 (A.3.2) 和  $1\text{ mL}$  水 (A.3.1) 进行溶解, 冷却, 转移入一系列的  $100\text{ mL}$  塑料容量瓶中。

A.6.4.3 根据各待测元素校准曲线溶液浓度在试液 (A.6.3) 中对应的质量浓度, 并结合试液体积和各元素标准溶液 (A.3.8~A.3.25) 的浓度, 计算各待测元素需加入的标准溶液 (A.3.8~A.3.25) 体积。

A.6.4.4 向一系列的  $100\text{ mL}$  容量瓶 (A.6.4.2) 中依次分别加入计算体积 (A.6.4.3) 的待测元素标准溶液 (A.3.8~A.3.25), 用水稀释至刻度, 混匀。各元素校准曲线溶液浓度见表 6 (推荐)。

表6 待测元素校准点 % (质量分数)

i. 校准点	ii. 0	iii. 1	iv. 2	v. 3	vi. 4	vii. 5	viii. 6
Al	0	0.0005	0.0020	0.0100	0.0200	0.0500	—
Ca	0	0.0005	0.0020	0.0100	0.0200	0.0500	—
Nb	0	0.0005	0.0020	0.0100	0.0200	0.0500	—
Cr	0	0.0005	0.0020	0.0100	0.0200	0.0500	—
Cu	0	0.0005	0.0020	0.0100	0.0200	0.0500	—
Fe	0	0.0005	0.0020	0.0100	0.0200	0.0500	—
Mg	0	0.0005	0.0020	0.0100	0.0200	0.0500	—
Mn	0	0.0005	0.0020	0.0100	0.0200	0.0500	—
Mo	0	0.0005	0.0020	0.0100	0.0200	0.0500	—
Na	0	0.0005	0.0020	0.0100	0.0200	0.0500	—
Ni	0	0.0005	0.0020	0.0100	0.0200	0.0500	—
Pb	0	0.0005	0.0020	0.0100	0.0200	0.0500	—
Si	0	0.0005	0.0020	0.0100	0.0200	0.0500	—

Sn	0	0.0005	0.0020	0.0100	0.0200	0.0500	—
Ti	0	0.0005	0.0020	0.0100	0.0200	0.0500	—
V	0	0.0005	0.0020	0.0100	0.0200	0.0500	—
Zn	0	0.0005	0.0020	0.0100	0.0200	0.0500	—
Zr	0	0.0100	0.1000	0.5000	1.0000	2.0000	5.0000

### A.6.5 测定

A.6.5.1 根据试液（A.6.3）中待测元素的种类及含量范围，选择与待测元素含量相近的系列校准曲线溶液（A.6.4），于电感耦合等离子体发射光谱仪上，按表5推荐的分析谱线测定系列校准曲线溶液（A.6.4）中各元素的光发射强度，以浓度为横坐标，光发射强度为纵坐标，建立校准曲线，确保各元素校准曲线线性相关系数满足要求。（推荐采用标准加入法）

A.6.5.2 于A6.5.1建立好的校准曲线下，进行随同试料空白试验（A.6.2）和试液（A.6.3）的测定，按照软件提示，输入样品名称、质量（m）、体积（V），以此检测，设备检测软件自动给出空白溶液中各元素的质量浓度（ $\rho_0$ ）及试液中各元素的质量浓度（ $\rho_1$ ），以  $\mu\text{g/mL}$  计。

### A.7 试验数据处理

按照式（1）计算待测元素的质量分数（ $\omega_x$ ），数值以%表示：

$$\omega_x = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \cdot V \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \dots\dots\dots (1)$$

（1）式中：

$\rho_1$ ——试液中待测元素的质量浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

$\rho_0$ ——空白溶液中待测元素的质量浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

V ——试液的体积，单位为毫升（mL）；

m——试料的质量，单位为克（g）。

元素计算结果保留至小数点后四位或者按照合同约定保留位数。试验结果的数值按 GB/T 8170 的规定进行修约。

### A.8 试验报告

试验报告应至少包括以下内容：

- 样品；
- 本文件编号；
- 分析结果及其表示；
- 与基体分析步骤的差异；
- 测定中观察到的异常现象；
- 试验日期。