



团 体 标 准

T/CEATEC XXXX—2026

半导体 ALD/CVD 用高纯四氯化铪技术规范

Technical specification for high-purity hafnium tetrachloride for semiconductor
ALD/CVD

(征求意见稿)

2026 – XX – XX 发布

2026 – XX – XX 实施

中国欧洲经济技术合作协会 发 布

目 次

前 言 III

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 产品分类 1

5 技术要求 1

 5.1 化学成分 1

 5.2 外观 2

 5.3 纯度 2

 5.4 杂质含量 2

 5.5 物理性质 2

 5.6 安全性 2

6 试验方法 3

 6.1 一般要求 3

 6.2 外观检查 3

 6.3 铅含量的测定 3

 6.4 杂质含量的测定 4

7 检验规则 4

 7.1 取样 4

 7.2 方案 4

 7.3 判定规则 5

8 标志、包装、运输、贮存及质量说明书 5

 8.1 标志 5

 8.2 包装 5

 8.3 运输与贮存 5

 8.4 质量说明书 5

9 订货单（或合同）内容 6

参 考 文 献 7

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。

本文件由江西金合新材料有限公司提出。

本文件由中国欧洲经济技术合作协会归口。

本文件起草单位：。

本文件主要起草人：。

半导体 ALD/CVD 用高纯四氯化铪技术规范

1 范围

本文件规定了半导体ALD/CVD用高纯四氯化铪的产品分类、技术要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输与贮存、质量说明书、订货单（或合同）内容。

本文件适用于半导体ALD/CVD用的高纯四氯化铪，以下简称“四氯化铪”。

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 3049 工业用化工产品 铁含量测定的通用方法 1, 10-菲罗啉分光光度法

GB/T 3723 工业用化学产品采样安全通则

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

HG/T 3696.2 无机化工产品 化学分析用标准溶液、制剂及制品的制备 第2部分：杂质标准溶液的制备

HG/T 3696.3 无机化工产品 化学分析用标准溶液、制剂及制品的制备 第3部分：制剂及制品的制备

YS/T 568.1 氧化锆、氧化铪化学分析方法 氧化锆和氧化铪含量的测定 苦杏仁酸重量法

YS/T 568.13 氧化锆、氧化铪化学分析方法 第13部分：氧化铪中硼、钠、镁、铝、硅、钙、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、锆、铌、钼、镉、锡、锑、钽、钨、铅、铋含量的测定 电感耦合等离子体质谱法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

高纯四氯化铪 high purity hafnium tetrachloride

纯度达到99.99%及以上，用于半导体ALD/CVD工艺，作为制备铪基薄膜前驱体的四氯化铪产品。

4 产品分类

高纯四氯化铪产品分类：分为HfCl₄-1至HfCl₄-7七个级别，含精、粗两类产品。

5 技术要求

5.1 化学成分

5.1.1 高纯四氯化铪产品的化学成分应符合表1的规定。需方如对产品的化学成分有特殊要求时，可由供需双方商定。

5.1.2 四氯化铪（HfCl₄）纯度以差减法计算，为100%减去全部实测杂质质量分数总和的余量，精四氯化铪HfCl₄余量纯度不应低于99.99%（质量分数）。

5.1.3 铪（Hf）含量仅作为辅助参考指标，不作为产品纯度判定依据。

表 1 产品的化学成分

产品品级			精四氯化铪						粗四氯化铪
			HfCl4-1	HfCl4-2	HfCl4-3	HfCl4-4	HfCl4-5	HfCl4-6	HfCl4-7
化学成分	Hf 含量, ≥%(质量分数)		55	55	55	55	55	55	54
	杂 质 含 量, ≤% (质 量 分 数)	Zr	0.001	0.002	0.005	0.01	0.015	0.020	0.020
		Al	0.0001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.005	—
		Fe	0.0001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.05	—
		Si	0.0001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.01	—
		Ti	0.0001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	—
		Ni	0.0001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	—
		Mn	0.0001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	—
		Cr	0.0001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	—
		Zn	0.0001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	—
		Na	0.0001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	—
		Ca	0.0001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	—
		Mg	0.0001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	—
		Nb	0.0001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.02	—
失重, ≤%		3.0						—	
含水率, ≤%		0.2						—	

5.2 外观

白色块状或粉末，粉体四氯化铪无明显黑色碳粉，无水解现象。

5.3 纯度

精四氯化铪纯度采用差减法判定，以100%扣除全部检出杂质元素（以单质计）总含量得到HfCl₄余量值，余量≥99.99%（质量分数）；粗四氯化铪纯度指标由供需双方协商确定。

注：高纯4N及以上级别产品，苦杏仁酸重量法测量主组分误差远大于纯度限值，不应作为纯度判定仲裁方法。

5.4 杂质含量

产品的杂质含量是核心质量指标，直接决定其在高端半导体工艺中的适用性。杂质元素含量应采用电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）测定，其中硅（Si）、钙（Ca）元素应采用辉光放电质谱法（GDMS）测定。

5.5 物理性质

5.5.1 粒度分布

根据供需双方协商确定，并在订货单中明确。

5.5.2 熔点

四氯化铪熔点在319 ℃±2 ℃。

5.5.3 挥发速率/蒸气压

150 ℃~200 ℃此时仅开始缓慢挥发，250 ℃~300 ℃挥发速率明显加快，其挥发速率应稳定，具体指标由供需双方商定。

5.6 安全性

避免水解产生的氯化氢会对皮肤、眼睛、呼吸道和金属设备造成刺激和腐蚀。避免产生的氯化氢烟雾引起咳嗽、窒息感，对黏膜造成损伤。固体产品本身也需避免直接接触。

6 试验方法

6.1 一般要求

本文件所用试剂和水，在没有注明其他要求时，均指分析纯试剂和GB/T 6682中规定的三级水。试验中所需杂质标准溶液、制剂及制品，在没有注明其他要求时，均按HG/T 3696.2、HG/T 3696.3的规定制备。本试验方法中使用的部分试剂具有毒性或腐蚀性，操作者应小心谨慎！如溅到皮肤上应立即用水冲洗，严重者应立即治疗。

6.2 外观检查

在自然光下，样品于白色衬底的表面皿或白瓷板上用目视法判定外观。

6.3 钪含量的测定

6.3.1 原理

样品经硝酸+氢氟酸密闭消解，氟离子掩蔽后，酸性介质中苦杏仁酸与钪、钪离子共沉淀生成苦杏仁酸钪；沉淀过滤洗涤、高温灼烧得到钪钪混合氧化物（ $\text{HfO}_2 + \text{ZrO}_2$ ），称量得到钪钪含量；同步采用ICP-MS测定样品中Zr杂质含量，从含量中扣除钪对应氧化物质量，换算得到单质钪质量分数本方法为YS/T 568.1苦杏仁酸重量法适配四氯化钪基体改进版。

6.3.2 试剂或材料

试剂与材料应包括：

- 瓷坩埚；
- 硝酸（超纯/分析纯，分级选用）；
- 氢氟酸；
- 盐酸；
- 苦杏仁酸溶液（100 g/L）；
- 氟化铵掩蔽液（氟离子消除HF残留干扰）；
- 稀盐酸—苦杏仁酸洗涤液；
- 定量慢速滤纸；
- 恒重PFA/瓷坩埚。

6.3.3 试验步骤

6.3.3.1 样品称量：氩气手套箱内，取约0.5 g样品于预先恒重的60 mL PFA密封瓶，万分之一分析天平精确称量，精确至0.0001 g，记为试料质量 m 。

6.3.3.2 样品消解：PFA烧杯中加入硝酸+氢氟酸混合酸，密闭低温（ $80\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）加热消解30 min至溶液清亮；消解全程通风橱负压排风，防止HF挥发；消解完成后加入氟化铵溶液掩蔽游离氟离子，消除氟对苦杏仁酸沉淀的抑制。

6.3.3.3 沉淀与陈化：盐酸调节酸度至1.0 mol/L，加热至近沸；搅拌下加入过量苦杏仁酸溶液（每100 mg金属氧化物加入10 mL苦杏仁酸溶液）；持续搅拌10 min， $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴保温陈化60 min。

6.3.3.4 过滤与洗涤：慢速定量滤纸过滤，热稀盐酸—苦杏仁酸洗涤液洗涤沉淀8~10次，检验滤液无金属离子残留。

6.3.3.5 灼烧与恒重：沉淀连滤纸移入恒重坩埚，低温 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 炭化滤纸，避免还原气氛；升温至 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 灼烧90 min；干燥器冷却至室温称量，重复灼烧30 min至两次称量差值 $\leq 0.0002\text{ g}$ ，记为混合氧化物质量 m_1 。

6.3.3.6 钪干扰校正：同步分取同一份样品，按6.4杂质ICP-MS方法测定钪质量分数 $w(\text{Zr})$ ，换算对应 ZrO_2 质量，从总氧化物质量中扣除，得到纯 HfO_2 质量。

6.3.4 试验数据处理

6.3.4.1 锆铪混合氧化物总质量分数 w_1 (以 $\text{HfO}_2 + \text{ZrO}_2$ 计, %) 计, 按公式 (1) 计算。

$$w_1 = \frac{m_1}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式中:

m_1 ——灼烧后锆铪混合氧化物恒重质量, 单位g;

m ——试料质量, 单位g。

6.3.4.2 氧化铪纯质量 m (HfO_2), 按公式 (2) 计算。

$$m(\text{HfO}_2) = m_1 - m \times w(\text{Zr}) \times M(\text{Zr}) \times M(\text{ZrO}_2) \quad (2)$$

6.3.4.3 单质铪质量分数 w_2 (%), 按公式 (3) 计算。

$$w_2 = \frac{m(\text{HfO}_2)}{m} \times y \times 100\% \quad (3)$$

式中:

y ——Hf与 HfO_2 相对分子质量换算系数。

6.3.4.4 本方法通过重量法计算得到的单质铪质量分数仅作为生产工艺比对参考数据, 不可用于判定、计算四氯化铪产品纯度; HfCl_4 -1~ HfCl_4 -6 高纯精制产品纯度统一按照本文件 6.4.4 差减法规则执行。

6.4 杂质含量的测定

6.4.1 基体转化前置要求

本标准样品为四氯化铪 (氯化物基体), YS/T 568.13适用于氧化铪基体; 检测前必须将四氯化铪样品经消解、蒸干、高温转化为氧化铪基体后, 方可执行YS/T 568.13, 消除氯离子基体干扰、保护ICP-MS进样系统。

6.4.2 分级检测方案

6.4.2.1 HfCl_4 -1~ HfCl_4 -6 精制品 (杂质 $\leq 0.001\%$): 统一采用 ICP-MS 测定, 作为仲裁方法; GB/T 3049 分光光度法仅作辅助筛查, 检出限不满足超低杂质限值, 不应作为判定依据。

6.4.2.2 HfCl_4 -7 粗制品: 可采用 ICP-OES 或分光光度法, 供需双方协商。

6.4.3 各元素检测指标要求

6.4.3.1 Fe: 超低品级 ICP-MS 仲裁; 常规品级宜参考 GB/T 3049。

6.4.3.2 Zr、Na、Al、Si、Ti、Ni、Mn、Cr、Zn、Ca、Mg、Nb: 转化氧化铪后按 YS/T 568.13 ICP-MS 测定。

6.4.3.3 方法必须提供各元素检出限、定量限, 低于检出限以 “<检出限” 报出, 作为品级判定依据。

6.4.4 四氯化铪纯度计算规则

对于纯度99.99%及以上的 HfCl_4 -1~ HfCl_4 -6精制产品, 应采用杂质差减法作为纯度判定仲裁计算方法, 不宜采用主含量直接测试法判定产品纯度, 计算公式见式 (4)。本差减法为 HfCl_4 -1~ HfCl_4 -6精制产品纯度判定仲裁计算方法。

$$w(\text{HfCl}_4) = 100 - \sum w(\text{全部杂质}) \quad (4)$$

式中:

$W(\text{HfCl}_4)$ ——高纯四氯化铪质量分数, 单位为%;

$\sum w$ ——规定全部金属及非金属杂质 (以单质计)、含水率实测质量分数总和。

注: 若单一杂质检测结果低于对应ICP-MS方法检出限, 计算总杂质含量时取该元素方法检出限计入计算。

7 检验规则

7.1 取样

全部取样、破碎、混匀、分装在氩气手套箱内完成, 全程隔绝空气水汽。以产品包装桶为取样单元。

7.2 方案

取样方案按照表2的规定。

表 2 方案

产品件数（桶）	1~3	4~7	>7
取样件数	全取	10%	20%

7.2.1 粗四氯化铅

取样钎插入料桶深度 $\geq 1/3$ ，单次取样总量 ≥ 60 g；手套箱内破碎混匀，均分两份密封 PFA 样品袋，每份 ≥ 30 g。

7.2.2 精四氯化铅

冷凝桶结料 $1/3$ 高度凿取块状样品 ≥ 60 g；手套箱内破碎混匀，均分两份密封，每份 ≥ 30 g。

7.2.3 留样规范

样品袋抽真空充氩密封，标签注明产品名称、牌号、批号、取样人、日期；一份即时检测，一份留样保存3个月，留样存放于20℃以下干燥惰性密封柜，防止水解变质。

7.3 判定规则

任一项指标不符合本标准/合同要求，双倍取样复检；复检全部合格则整批合格；仍有不合格项判定该批不合格。

8 标志、包装、运输、贮存及质量说明书

8.1 标志

- 每袋（或桶）产品外标签上应注明：
- 供方名称、商标；
 - 产品名称；
 - 产品牌号；
 - 产品毛重、净重；
 - 包装日期；
 - 产品批号。

8.2 包装

- 8.2.1 包装：四氯化铅应装于抗腐蚀/带抗腐蚀衬、防潮的密封容器中，抽真空，并充氩气防护。
- 8.2.2 需方对包装有特殊要求时，由供需双方另行协商。

8.3 运输与贮存

- 8.3.1 四氯化铅运输过程中应有遮盖物，防止雨淋、受潮。
- 8.3.2 四氯化铅应贮存在密闭、阴凉、干燥处，防止受潮，贮存温度不宜超过 30℃，相对湿度不超过 30%。

8.4 质量说明书

- 每批产品应附有随行文件，其中除应包括：
- 供方名称；
 - 产品名称；
 - 产品牌号、粒度；
 - 批号，批重；
 - 检验结果及质量检验部门印记；
 - 本文件编号；
 - 出厂日期；
 - 包装日期。

9 订货单（或合同）内容

订购本文件所列产品的订货单（或合同）内应包括以下内容：

- 产品名称；
- 牌号、粒度；
- 数量；
- 包装要求；
- 交货日期；
- 本文件编号；
- 其他。

参 考 文 献

- [1] YS/T 568.1 氧化锆、氧化钪化学分析方法 氧化锆和氧化钪含量的测定 苦杏仁酸重量法
-