

ICS 点击此处添加 ICS 号

CCS 点击此处添加 CCS 号

T/CAQI

中国质量检验协会团体标准

T/CAQI XXXX—

半导体用超纯电子级过氧化氢

Ultra-Pure Electronic-Grade Hydrogen Peroxide for Semiconductors

(征求意见稿)

在提交反馈意见时, 请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中国质量检验协会 发布

半导体用超纯电子级过氧化氢

按GB 12268第6章的规定，本产品属于第5类的5.1项氧化性物质和第8类腐蚀性物质。本文件的试验中使用的过氧化氢样品以及盐酸、硝酸和硫酸等化学品具有强氧化性、腐蚀性或毒性，操作者应佩戴橡胶手套和护目镜小心谨慎操作！使用者应小心操作，避免溅到皮肤上。一旦溅在皮肤上立即用大量水冲洗，严重者应立即治疗。

1 范围

本文件规定了半导体用超纯电子级过氧化氢的要求、试验方法、检验规则、标志、标签、包装、运输和贮存。

本文件适用于超纯电子级过氧化氢，主要用于半导体行业制程的清洗或蚀刻，以及其他对超纯电子级过氧化氢有需求的行业。

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 190 危险货物包装标志
- GB/T 191 包装储运图示标志
- GB/T 1616—2014 工业过氧化氢
- GB/T 4472 化工产品密度、相对密度的测定
- GB/T 6678 化工产品采样总则
- GB/T 6680 液体化工产品采样通则
- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB 12268 危险货物品名表
- GB/T 14599 纯氧、高纯氧和超纯氧
- GB 15603 危险化学品仓库储存通则
- HG/T 3696.1 无机化工产品 化学分析用标准溶液、制剂及制品的制备 第1部分：标准滴定溶液的制备
- 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
- HG/T 5736—2020 高纯工业品过氧化氢

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

TOC

总有机碳。

3.2

超纯电子级

专门用于电子工业，尤其是半导体制造中的化学试剂等级。

3.3

双氧水

过氧化氢水溶液。

4 要求

4.1 外观

无色透明液体。

4.2 技术要求

半导体用超纯电子级过氧化氢的技术要求应符合表1的规定。

表1 技术要求

项目	指标
过氧化氢含量 (H_2O_2) , $\omega / \%$	30.0~32.2
色度/Hazen	≤ 10
游离酸(以 H_2SO_4 计)/(mg/kg)	≤ 10
总有机碳(TOC)/(mg/kg)	≤ 5
氯化物(以Cl计)/(mg/kg)	≤ 0.015
硝酸盐(以 NO_3 计)/(mg/kg)	≤ 0.015
磷酸盐(以 PO_4 计)/(mg/kg)	≤ 0.015
硫酸盐(以 SO_4 计)/(mg/kg)	≤ 0.015
银(Ag)/($\mu g/kg$)	≤ 0.005
铝(Al)/($\mu g/kg$)	≤ 0.005
砷(As)/($\mu g/kg$)	≤ 0.005
硼(B)/($\mu g/kg$)	≤ 0.010
钡(Ba)/($\mu g/kg$)	≤ 0.005
铍(Be)/($\mu g/kg$)	≤ 0.005
铋(Bi)/($\mu g/kg$)	≤ 0.005
钙(Ca)/($\mu g/kg$)	≤ 0.010
镉(Cd)/($\mu g/kg$)	≤ 0.005
钴(Co)/($\mu g/kg$)	≤ 0.005
铬(Cr)/($\mu g/kg$)	≤ 0.005
铜(Cu)/($\mu g/kg$)	≤ 0.005
铁(Fe)/($\mu g/kg$)	≤ 0.005
镓(Ga)/($\mu g/kg$)	≤ 0.005
锗(Ge)/($\mu g/kg$)	≤ 0.005
钾(K)/($\mu g/kg$)	≤ 0.010
锂(Li)/($\mu g/kg$)	≤ 0.005
镁(Mg)/($\mu g/kg$)	≤ 0.005
锰(Mn)/($\mu g/kg$)	≤ 0.005
钼(Mo)/($\mu g/kg$)	≤ 0.005
钠(Na)/($\mu g/kg$)	≤ 0.010
铌(Nb)/($\mu g/kg$)	≤ 0.005
镍(Ni)/($\mu g/kg$)	≤ 0.005
铅(Pb)/($\mu g/kg$)	≤ 0.005
铂(Pt)/($\mu g/kg$)	≤ 0.005
锑(Sb)/($\mu g/kg$)	≤ 0.005
锡(Sn)/($\mu g/kg$)	≤ 0.005
锶(Sr)/($\mu g/kg$)	≤ 0.005
钽(Ta)/($\mu g/kg$)	≤ 0.005
钛(Ti)/($\mu g/kg$)	≤ 0.005
铊(Tl)/($\mu g/kg$)	≤ 0.005
钒(V)/($\mu g/kg$)	≤ 0.005
钨(W)/($\mu g/kg$)	≤ 0.005
锌(Zn)/($\mu g/kg$)	≤ 0.005

项目	指标
锆(Zr)/($\mu\text{g/kg}$)	\leq 0.005
颗粒 ¹ (μm , pcs/mL)	——

注1：颗粒尺寸和数量由供应商和用户之间商定。

5 试验方法

5.1 一般规定

本文件所用试剂，在没有注明其他要求时，均指分析纯试剂。试验中所用的水，均为电阻率不小于 $18.2\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的超纯水。试验中所需标准滴定溶液、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 3696.1、HG/T 3696.2、HG/T 3696.3的规定制备。

5.2 外观检验

用烧杯盛少许样品，于自然光下用目视法判定外观。

5.3 过氧化氢含量测定

5.3.1 滴定法

按GB/T 1616—2014中5.3规定的方法测试。

5.3.2 密度仪法

5.3.2.1 原理

密度仪又称比重计，利用U形玻璃管的振荡特性快速自动测量液体样品密度，并将测得的密度自动转换为过氧化氢浓度。

5.3.2.2 试剂或材料

无二氧化碳水。

5.3.2.3 仪器设备

带双氧水密度含量自动换算公式的密度仪；注射器：5mL。

5.3.2.4 试验步骤

5.3.2.4.1 对密度仪，依次用空气及超纯水进行校准、校验，达标后准备测试。

5.3.2.4.2 吸取1mL样品缓慢匀速推入样品入口，观察U型管，保证过程中无气泡产生。待显示界面数值稳定后，读取含量数据，平行测定二次。

5.3.2.5 试验数据处理

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，三次平行测定含量结果的绝对误差不超过0.10%。

5.3.2.6 密度仪精度要求

密度读数应精确至 0.0001g/cm^3 ，经换算后的含量应精确值0.01%。

5.4 色度的测定

5.4.1 比色法

按HG/T 5736—2020中6.4规定的方法测试。

5.4.2 色度仪法

将色度仪按仪器说明书开机并调零，取适量样品倒入色度仪的比色皿中，将比色皿放入色度仪中，读取数值。取平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定的相对标准偏差不大于10%。

5.5 游离酸含量的测定

按HG/T 5736—2020中6.5规定的方法测试。

5.6 总有机碳 (TOC) 含量测定

5. 6. 1 差减法

按HG/T 5736—2020中6.6规定的方法测试。

5. 6. 2 NPOC 法

5.6.2.1 原理

先加盐酸将样品调整至pH为2左右，将无机碳转化为CO₂，使用氧气吹扫干净，去除无机碳，样品中仅存在有机碳。注射样品到燃烧炉高温区，样品中有机碳在催化剂和氧气氛围中被分解为二氧化碳。产生的二氧化碳通过干燥单元干燥后被输送到非色散红外监测器检测。

5. 6. 2. 2 试剂或材料

总有机碳标准溶液：1mL溶液含碳（C）1.0mg。称取在120℃±2℃干燥2h的基准邻苯二甲酸氢钾2.1254g，加超纯水溶解，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

5.6.2.3 仪器设备

5.6.2.3.1 总有机碳（TOC）分析仪：使用的高纯氧符合 GB/T 14599 的要求。

5. 6. 2. 3. 2 移液枪及枪头：100 μ L~1000 μ L、500 μ L~5000 μ L。

5. 6. 2. 4 试验步骤

5.6.2.4.1 工作曲线的绘制

分别移取5.4.2中的总有机碳标准溶液0mL、0.5mL、1mL、2mL置于100mL容量瓶中，加超纯水稀释至刻度，摇匀。将总有机碳（TOC）分析仪调至最佳试验条件，依次吸取空白及各标准溶液进行测量，以碳的质量浓度（mg/L）为横坐标，对应的峰面积为纵坐标，绘制总有机碳工作曲线。

5. 6. 2. 4. 2 测定

按GB/T 4472或本文件5.3.2.4的规定测定试样的密度。

将测定过密度的试样注入总有机碳 (TOC) 分析仪, 经仪器测定总有机碳的质量浓度 (mg/L)。

5.6.2.5 试验数据处理

总有机碳含量以碳(C)的质量分数 ω_1 计, 数值以mg/kg为单位, 按公式(1)计算:

式中：

T_{TOC} ——总碳分析仪测得的样品的总有机碳含量的数值，单位为毫克每升 (mg/L)；

ρ ——密度的数值，单位为克每立方厘米 (g/cm^3)。

两次平行测定结果相对平均偏差不超过10%。

5.7 氯化物含量、硝酸根含量、磷酸盐含量、硫酸盐含量的测定

5.7.1 原理

采用色谱柱分离技术将待测组分被离子交换浓缩柱富集，富集后的氯离子、硝酸根、磷酸根、硫酸根通过色谱柱分离，用检测器进行检测，以外标法计算出被测各种阴离子的含量。

5.7.2 试剂或材料

按HG/T 5736—2020中6.7.2.2的规定执行。

5.7.3 仪器设备

按HG/T 5736—2020中6.7.2.3的规定执行。推荐的色谱操作条件参照HG/T 5736—2020中附录A的规定。

5.7.4 试验步骤

5.7.4.1 工作曲线溶液的配制

用适合的移液管（枪）按表2的规定分别移取氯化物标准溶液、硝酸盐标准溶液、磷酸盐标准溶液和硫酸盐标准溶液，置于一系列100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

表2 移取溶液要求

标准溶液名称	移取阴离子标准使用溶液的体积/mL			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
氯化物标准使用溶液	0.5	1	2	4
硝酸盐标准使用溶液	0.5	1	2	4
磷酸盐标准使用溶液	0.5	1	2	4
硫酸盐标准使用溶液	0.5	1	2	4
工作曲线名称	工作曲线浓度(μg/L)			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
氯化物、硝酸盐、磷酸盐、硫酸盐	5	10	20	40

5.7.4.2 试验

按HG/T 5736—2020中6.7.2.4.2的规定执行。

5.7.5 试验数据处理

按HG/T 5736—2020中6.7.2.5的规定执行。

5.8 阳离子含量的测定

按HG/T 5736—2020中6.8规定的方法测试。推荐的仪器操作条件参照HG/T 5736—2020中附录B的规定。

5.9 颗粒的测定

按HG/T 5736—2020中6.9规定的方法测试。

6 检验规则

6.1 表1技术要求中的所有项目均为出厂检验项目，应逐批必检。

6.2 用相同材料、基本相同的生产条件、连续生产的超纯电子级过氧化氢为一批。槽罐灌装时，每槽罐为一批。每批产品不超过500t。

6.3 按照GB/T 6678的规定确定采样单元数进行采样。贮罐和槽车的采样按GB/T 6680的规定操作，取样应在洁净环境中进行，从取样口取样。所采样品不少于500mL，分装于两个经钝化处理的清洁、干燥的可熔性聚四氟乙烯(PFA)或其他氯树脂材质的瓶中。瓶上粘贴标签，注明生产厂名称、产品名称、型号、级别、批号或生产日期、采样日期和采样者姓名。

6.4 检验结果如有指标不符合本文件的要求，应自两倍量的包装中采样重新进行复验，复验结果即使只有一项指标不符合本文件的要求，则整批产品为不合格。

6.5 采用GB/T 8170规定的数值修约值比较法判定检验结果是否符合本文件。

7 标志、标签、包装、运输和贮存

- 7.1 产品包装上应有牢固、清晰的标志，内容包括：生产厂名、厂址、产品名称、型号、级别、净含量、批号或生产日期、本文件编号、GB 190 所规定的“氧化性物质”“腐蚀性物质”标志以及 GB/T 191 所规定的“向上”“怕晒”标志。
- 7.2 每批出厂的高纯工业品过氧化氢都应附有质量证明书，内容包括：生产厂名、厂址、产品名称、型号、级别、净含量、批号或生产日期、保质期、产品质量符合本文件的证明和本文件编号。
- 7.3 产品应采用槽罐材质为不锈钢且内衬聚四氟乙烯；采用桶包装时，材质应为高密度聚乙烯（HDPE）或其他不会对产品产生二次污染的材料包装；也可按用户要求包装。各种包装容器的盖上应有排气孔。
- 7.4 产品在运输过程中应防止日光照射或受热，不能与易燃品和还原剂混运，如出现容器破裂或渗漏现象应用大量水冲洗。
- 7.5 产品贮存应符合 GB 15603 中规定的要求。
- 7.6 产品保质期为 6 个月。逾期检验合格，仍可继续使用。
-