

团体标准
《集成电路用混合气体 15%氙/氢》
编制说明（征求意见稿）

中船（邯郸）派瑞特种气体股份有限公司

二〇二二年十一月

团体标准《集成电路用混合气体 15%氙/氢》 编制说明

1 项目背景

15%氙/氢等高纯电子混合气作为良好的激光电子气，在集成电路、半导体行业等领域具有重要的作用。随着国内集成电路、半导体产业的迅速发展，国内高纯电子混合气等特种气体的发展需求也日益剧增。

近年来，在国家的大力支持下，半导体、液晶面板、光纤等信息化产业快速发展，弥补了国内电子气体技术空白，摆脱了由林德、液空等国外公司的限制。目前我国没有针对集成电路用电子混合气体15%氙/氢产品的标准，制定15%氙/氢的产品标准迫在眉睫，以推动我国电子材料产业进步，增强国产高纯电子混合气的竞争力。

2 项目来源

由中船（邯郸）派瑞特种气体股份有限公司向河北省标准化协会提出立项申请，经河北省标准化协会论证通过并印发了冀标协〔2022〕27号《河北省标准化协会关于下达2022年第六批团体标准》立项的公告，项目名称：《集成电路用混合气体 15%氙/氢》团体标准。

3 标准制定工作概况

3.1 标准制定相关单位及人员

3.1.1 本标准主要起草单位：中船（邯郸）派瑞特种气体股份有限公司。

3.1.2 本标准参与起草单位：中国船舶集团有限公司第七一八研究所。

3.1.3 本标准起草人为：殷越玲、李帅楠、赵丙倩、李旭、滕莹。

3.2 主要工作过程

3.2.1 工作启动

◆成立标准工作组

根据河北省标准化协会下达的标准《集成电路用混合气体 15%氙/氢》制定计划，中船（邯郸）派瑞特种气体股份有限公司收到标准制定任务通知后，成立了标准编制组，确定了人员分工和工作计划。

3.2.2 标准草案研制

2021 年 10 月开始标准草案的编制，编制组查阅了相关资料，细化了标准制定的要点，编制了标准草案；

3.2.3 标准草案研讨

2022 年 05 月 20 日，标准编制组通过标准试验验证解决了标准制定工作中相关技术问题。根据试验验证结果，制定了标准征求意见初稿。

3.2.4 征求意见

2022 年 06 月，《集成电路用混合气体 15%氙/氢》开始征求意见，征求意见包括：河北师范大学、河北科技大学、液化空气（沧州）有限公司、河北省标准化研究院和邯郸钢铁集团有限责任公司、北京中科光析化工技术研究所等共计 6 家，共征集意见 18 条，采纳 12 条，未采纳 6 条，见“征求意见汇总处理表”。无重大分歧。

4 标准编制原则、主要内容及确定依据

4.1 编制原则

标准编制遵循“统一性、协调性、适用性、一致性、规范性”的原则，尽可能与国际通行标准接轨，注重标准的可操作性，本标准严格按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准的结构和编写》的规定进行编写和表述。

4.2 主要内容及确定依据

4.2.1 技术要求

15%氙/氢混合气（以下简称氙氢混合气）的质量应符合表1的要求。

表1 氙氢混合气的技术指标

项 目	技术指标
氙气（Xe）含量（体积分数），10 ⁻²	15±0.5
氢气（H ₂ ）	平衡气
氧（O ₂ ）含量（体积分数），10 ⁻⁶	≤0.10
氮（N ₂ ）含量（体积分数），10 ⁻⁶	≤5.0
总烃（以甲烷计）（体积分数），10 ⁻⁶	≤1.0
一氧化碳（CO）（体积分数），10 ⁻⁶	≤1.0
二氧化碳（CO ₂ ）（体积分数），10 ⁻⁶	≤1.0
水分（H ₂ O）（体积分数），10 ⁻⁶	≤3.0
杂质总含量（体积分数），10 ⁻⁶	≤10
颗粒	供需双方商定

确定依据：经过查阅相关文献，结合用户的使用标准，目前常见的15%氙/氢混合气产品技术指标如表1所示。

4.2.2 试验方法

4.2.2.1 主要内容

本文件规定了集成电路用气体15%氙/氢混合气中杂质的检测原理、试剂或材料、仪器设备、测定步骤及结果处理等。

本文件适用于集成电路用气体15%氙/氢混合气中氙气、氧气、氮气、总烃（以甲烷计）、一氧化碳、二氧化碳和水分的测定。氧气、氮气、总烃（以甲烷计）、一氧化碳、二氧化碳含量测定的检测限不大于 0.01×10^{-6} （体积分数）。

氙气的测定是采用配备热导检测器(TCD)的气相色谱仪（GB/T 30431-2020）。当样品气经色谱柱分离后进入热导池，根据氙气与其它组分的热导系数不同，对氙气定性，根据输出的电信号与样品浓度呈正比的关系，对氙气定量。氙气含量测定的检测限不大于 5×10^{-6} （体积分数）

氧气、氮气、甲烷、一氧化碳、二氧化碳的测定是采用中心切割气路切换装置的氦离子化检测器的气相色谱仪（GB/T 28726）。当样品气体经色谱柱分离后进入氦离子化检测器时，与亚稳态的氦发生非弹性碰撞而电离，在检测器的收集极输出相应的微电流，微电流经放大器放大后的电流讯号在一定范围内与组分含量成正比。将样品气体的色谱峰与标准气体进行比较，根据保留时间定性，讯号大小定量，从而测定样品气体中各组分的含量。其仪器气路分析流程如图1所示：

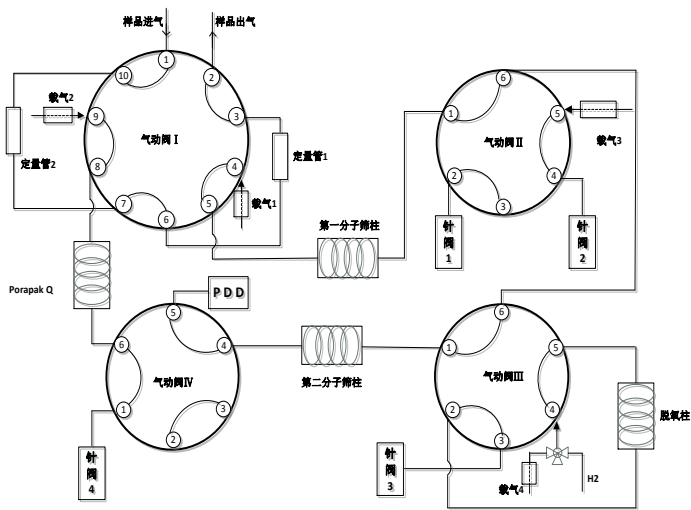


图1 仪器气路分析流程图

15%氙/氢混合气中水含量（体积分数， 10^{-6} ）按GB/T 5832.3的规定进行测定。
水含量测定的检测限不大于 0.01×10^{-6} （体积分数）。

4.2.2.2 确定依据

1、氙气含量的测定

（1）分析条件试验

实验选择了内部填充5A分子筛的不锈钢色谱柱进行验证，色谱柱规格为长5 m，内径3 mm，5A分子筛粒度为0.25mm~0.42mm。

采用的测定条件如下：

载气采用不低于 99.999×10^{-2} 的氦气；色谱柱温度：60 ℃；检测器温度：60 ℃；
样品流速：15 mL/min；桥电流：120 mA；进样体积：1 mL；

在此测定条件下，15%氙/氢混合气色谱分离图见图1。

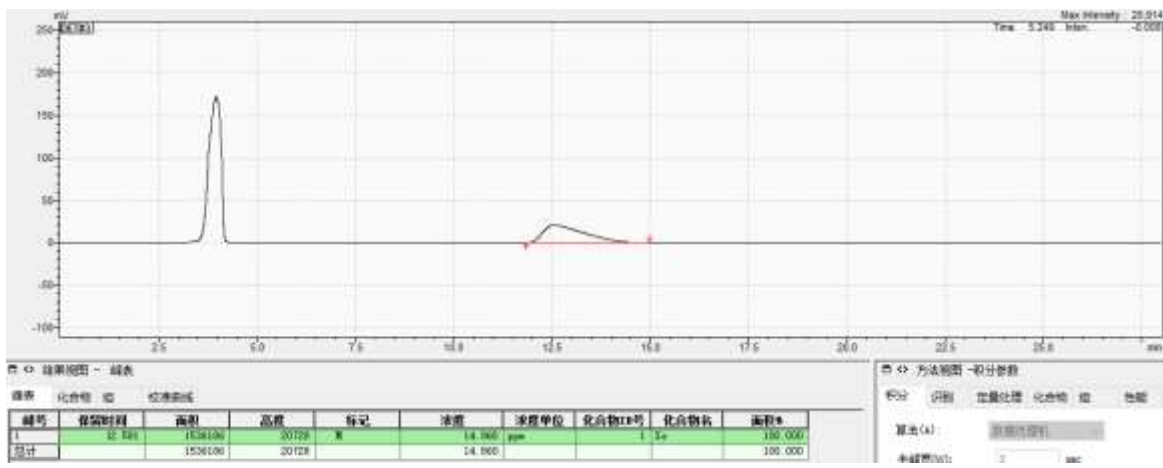


图1 15%氙/氢混合气中Xe色谱分离图

通过实验证明，色谱柱分离温度在60℃时，15%氙/氢混合气中氙气响应良好，与氢气能有效分离，能够满足测定要求。

（2）方法检测限

对标准的方法检测限进行了验证，通过逐级稀释氙气的方法测定。本标准氙气的方法检测限不大于 5×10^{-6} (V/V)。

（3）重复性实验

我公司采用上述分析方法，由3名检验员，在相同的地点，采用相同的仪器依次对相同的15%氙/氢混合气中氙气含量进行多次检测，以验证检测方法对测定结果的一致性，验证结果见表2。

表2 15%氙/氢混合气中氙气重复性实验结果

人员	样品1/ 10^{-2} (V/V)	样品2/ 10^{-2} (V/V)	样品3/ 10^{-2} (V/V)
检验员1	15.25	14.88	14.77
检验员2	15.10	15.06	14.91
检验员3	15.20	15.03	14.89
平均值	15.18	14.99	14.86
相对偏差	0.50%	0.64%	0.51%

对于氙气组分的检测，重复性检测结果的相对偏差小于5%都是可以接受的，检测结果的相对偏差符合要求，说明建立的方法可行。

(4) 比对检测试验

由我公司、北京中科光析化工技术研究所和中国船舶工业化学物质检测中心对同一瓶15%氙/氢混合气中氙气含量进行检测，以验证检测方法对测定结果的差异性，验证结果见表3。

表3 15%氙/氢混合气中氙气比对实验结果

成分	派瑞特气 / 10^{-2} (V/V)	北京中科 / 10^{-2} (V/V)	中国船舶 / 10^{-2} (V/V)	平均值 / 10^{-2} (V/V)	相对偏差 /%
氙气	15.14	15.34	15.22	15.23	0.67

对于氙气组分的检测，不同单位检测结果的相对偏差小于5%都是可以接受的，检测结果的相对平均偏差符合要求，说明建立的方法可行。

2、15%氙/氢混合气中氮气、甲烷、一氧化碳和二氧化碳含量测定

(1) 分析条件试验

试验选择了4根色谱柱进行验证，分别为：

色谱柱1：长2 m，内径3.2 mm，内部装填颗粒度为0.25 mm~0.42 mm的5A分子筛不锈钢色谱柱；

色谱柱2：长4m，内径3.2 mm，内部装填颗粒度为0.18 mm~0.25 mm的Porapak Q不锈钢色谱柱；

采用的测试条件为：色谱柱温度：55℃（5A柱）、50℃（Porapak Q柱）；检测器温度：180℃；载气（高纯氮气）流速：120 mL/min；样品流速：15 mL/min；进样体积：0.5 mL，在此条件下，15%氙/氢混合气色谱分离情况见图2。



图2 15%氩/氢混合气色谱分离图

通过实验证明，色谱柱分离温度在55℃恒温时，15%氩/氢混合气中氮气、甲烷、一氧化碳和二氧化碳各组分分离效果良好，分离度R均大于2，能够满足测定要求。

(2) 方法检测限

对标准的方法检测限进行了验证，通过逐级稀释氮气、甲烷、一氧化碳和二氧化碳各组分的方法测定，本标准对氧气、氮气、甲烷、一氧化碳和二氧化碳的方法检测限为 0.01×10^{-6} (V/V)。

(3) 方法准确度试验

在已经准确测定氮气、甲烷、一氧化碳和二氧化碳含量的 15%氩/氢混合气中加入一定量的氮气、甲烷、一氧化碳和二氧化碳标准气体，重复测定三次，通过计算测定量与加入量的比值，验证方法准确度，验证结果见表 4。

表 4 15%氩/氢混合气中氮气、甲烷、一氧化碳和二氧化碳加标实验结果

序号	成分	测定值/ 10^{-6}	测定平均值/ 10^{-6}	加入量/ 10^{-6}	加标回收率/%
1	氮气	5.5, 5.4, 5.6	5.50	5.0	108.0
2	甲烷	5.2, 5.2, 5.3	5.23	5.0	104.7
3	一氧化碳	5.1, 5.2, 5.1	5.13	5.0	102.7
4	二氧化碳	4.9, 4.8, 5.0	4.80	5.0	98.0

验证结果表明，建立的 15%氩/氢混合气中氧气、氮气、甲烷、一氧化碳和二氧化碳检测方法准确度高、稳定性强，能够满足标准要求。

(4) 比对检测试验

由我公司、北京中科光析化工技术研究所和中国船舶工业化学物质检测中心对同一瓶15%氩/氢混合气中氮气、甲烷、一氧化碳和二氧化碳的含量进行检测，以验证检测方法对测定结果的差异性，验证结果见表5。

表5 15%氙/氢混合气中N₂、CH₄、CO和CO₂比对实验结果

成分	派瑞特气 /10 ⁻⁶ (V/V)	北京中科 /10 ⁻⁶ (V/V)	中国船舶 /10 ⁻⁶ (V/V)	平均值 /10 ⁻⁶ (V/V)	相对偏差 /%
N ₂	0.47	0.50	0.51	0.49	4.21
CH ₄	未检出	未检出	未检出	—	—
CO	未检出	未检出	未检出	—	—
CO ₂	未检出	未检出	未检出	—	—

对于微量成分的检测，不同单位检测结果的相对偏差小于10%都是可以接受的，检测结果的相对偏差符合要求，说明建立的方法可行。

3、15%氙/氢混合气中氧分的测定

(1) 分析方法的验证

我公司按照GB/T 6285（电化学法）对15%氙/氢混合气进行氧分含量检测，重复测试三次，验证方法准确性，结果见表6。

表6 15%氙/氢混合气中氧分实验结果

成分	电化学法/10 ⁻⁶ (V/V)			平均值/10 ⁻⁶ (V/V)	相对偏差/%
氧分	0.16	0.17	0.16	0.16	3.53

对于微量氧分的检测，重复性检测结果的相对偏差小于10%都是可以接受的，检测结果的相对偏差符合要求，说明建立的方法可行。

(2) 方法检测限

对标准的方法检测限进行了验证，通过逐级稀释的方法测定，本标准对氙/氢混合气中氧分检测方法的检测限为 0.01×10^{-6} (V/V)。

(3) 比对检测试验

由我公司、北京中科光析化工技术研究所和中国船舶工业化学物质检测中心对同一瓶15%氙/氢混合气中氧分含量进行检测，以验证不同检测单位对测定结果的差异性，验证结果见表7。

表7 15%氙/氢混合气中氧分比对实验结果

成分	派瑞特气 /10 ⁻⁶ (V/V)	北京中科 /10 ⁻⁶ (V/V)	中国船舶 /10 ⁻⁶ (V/V)	平均值 /10 ⁻⁶ (V/V)	相对偏差 /%
氧分	0.28	0.26	0.29	0.28	5.52

对于微量氧分的检测，不同单位之间检测结果的相对偏差小于10%都是可以接受的，检测结果的相对偏差符合要求，说明建立的方法可行。

4、15%氩/氢混合气中水分的测定

(1) 分析方法的验证

我公司按照GB/T 5832.3（光腔衰荡法）对15%氩/氢混合气进行水分含量检测，重复测试三次，验证方法准确性，结果见表8。

表8 15%氩/氢混合气中水分实验结果

成分	光腔衰荡法/ 10^{-6} (V/V)			平均值/ 10^{-6} (V/V)	相对偏差/%
水分	1.18	1.21	1.23	1.21	2.09

对于微量水分的检测，重复性检测结果的相对偏差小于10%都是可以接受的，检测结果的相对偏差符合要求，说明建立的方法可行。

(2) 方法检测限

对标准的方法检测限进行了验证，通过逐级稀释的方法测定，本标准对氩/氢混合气中水分检测方法的检测限为 0.01×10^{-6} (V/V)。

(3) 比对检测试验

由我公司、北京中科光析化工技术研究所和中国船舶工业化学物质检测中心对同一瓶15%氩/氢混合气中水分含量进行检测，以验证不同检测单位对测定结果的差异性，验证结果见表9。

表9 15%氩/氢混合气中水分比对实验结果

成分	派瑞特气 / 10^{-6} (V/V)	北京中科 / 10^{-6} (V/V)	中国船舶 / 10^{-6} (V/V)	平均值 / 10^{-6} (V/V)	相对偏差 /%
水分	1.80	1.75	1.69	1.75	3.15

对于微量水分的检测，不同单位之间检测结果的相对偏差小于10%都是可以接受的，检测结果的相对偏差符合要求，说明建立的方法可行。

4.2.3 标志、包装、运输和贮存

确定依据：标志、包装、运输和贮存主要参考 GB 190、GB/T 7144、GB 15258、GB/T 16804、GB/T 26571、GB/T 34525、GB/T 34526、TSG 23、JT/T 617 标准中相关要求。

5 标准先进性体现

5.1 国内外情况

目前国内外混配气市场多数被国外四大气体公司垄断，国内可以大规模批量生产的企业相对较少，混配气产品标准需要进一步规范，以促进国内混配气产业的更快发展。

5.2 可行性

本司作为国内高纯电子混合气体的一个重要生产厂商，生产的 15%氩/氢混合气体符合行业客户对 15%氩/氢电子混合气的质量要求，产品纯度达 5N/6N，满足大规模、超大规模集成电路的需要，从根本上改变了当前我国高纯电子气体严重受制于国外的局面，极大地弥补了中国半导体产业链的空白。因此由派瑞特气公司制定的 15%氩/氢高纯电子混合气产品标准具有一定的代表性。

6 与现行相关法律、法规、规章及相关标准的协调性

6.1 本标准与相关法律、法规、规章、强制性标准相冲突情况。

本标准为新制定标准，标准制定过程中依据国家法律、法规和有关标准规定，没有相互冲突的条款。

6.2 本标准引用了以下文件：

- GB 190 危险货物包装标志
- GB/T 3723 工业用化学产品采样安全通则
- GB/T 5099.1 钢制无缝气瓶 第1部分：淬火后回火处理的抗拉强度小于1100MPa的钢瓶
- GB/T 5832.3 气体中微量水分的测定 第3部分：光腔衰减光谱法
- GB/T 6285 气体中微量氧的测定 电化学法
- GB/T 6681 气体化工产品采样通则
- GB/T 7144 气瓶颜色标志
- GB/T 13004 钢质无缝气瓶定期检验与评定
- GB/T 13005 气瓶术语
- GB 15258 化学品安全标签编写规定
- GB/T 15382 气瓶阀通用技术条件
- GB/T 15383 气瓶阀出气口连接型式和尺寸
- GB/T 16804 气瓶警示标签
- GB/T 17519 化学品安全技术说明书编写指南
- GB/T 26571 特种气体储存期规范
- GB/T 28726 气体分析 氦离子化气相色谱法
- GB/T 30431 实验室气相色谱仪
- GB/T 34525 气瓶搬运、装卸、储存和使用安全规定
- GB/T 34526 混合气体气瓶充装规定

JT/T 617 危险货物道路运输规则

JT/T 617.3 危险货物道路运输规则 第3部分: 品名及运输要求索引

JT/T 617.4 危险货物道路运输规则 第4部分: 运输包装使用要求

JT/T 617.5 危险货物道路运输规则 第5部分: 托运要求

JT/T 617.6 危险货物道路运输规则 第6部分: 装卸条件及作业要求

JT/T 617.7 危险货物道路运输规则 第7部分: 运输条件及作业要求

TSG 23 气瓶安全技术规程

以上引用文件均现行有效。

7 社会效益

本标准是关于集成电路用混合气体 15%氙/氢的产品标准, 本标准的制定对集成电路用混合气体 15%氙/氢的生产、分析、包装和储运等方面具有重要的指导作用, 通过标准的实施可促进行业的技术进步和发展, 促使集成电路用气体生产企业创新升级, 增强自主创新能力产生较好的社会效益。

8 重大分歧意见的处理经过和依据

本标准在修订过程中, 对标准技术内容通过讨论协商, 达成共识并取得统一结论, 无重大分歧意见。

9 废止现行相关标准的建议

无代替或废止的标准。

10 提出标准强制实施或推荐实施的建议和理由

本标准 of 河北省标准化协会团体标准。

11 贯彻标准的要求和措施建议

已批准发布的“团体标准”, 文本由河北省标准化协会在官方网站 (www.heb-bx.com) 上公布, 供社会免费查阅。

12 其他应予说明的事项

本标准无涉及专利。