

# 利用 ICP-MS 对太阳能（光伏）级硅块进行超痕量分析

## 应用简报

半导体

### 作者

Junichi Takahashi  
安捷伦科技公司  
Tokyo Analytical Division  
9-1 Takakura-cho  
Hachioji, Tokyo 192-0033  
Japan

### 摘要

本文介绍了一种使用 Agilent 7500cs ICP-MS 测定光伏级硅中存在的超痕量元素杂质的新型定量方法。硼（挥发性元素）和磷（受 Si 基干扰）对该行业尤其重要；因此，为了利用 ICP-MS 分析这些元素，应特别注意样品预处理阶段。在验证样品前处理策略的过程中，所有元素均获得了良好的回收率。提供了 13 种不同 Si 样品中存在的一系列元素的示例数据，以及检测限列表。可以测定固体中低至 ppb 级的 B 和 P，并可以测量 ppt 级所研究的其他元素。



**Agilent Technologies**

## 前言

有关替代能源的研究正在不断加速推进，其中发展最快的领域之一是太阳能器件的开发。根据“宏伟太阳能计划”，到 2050 年，美国总电量中的 69% 将来源于太阳能（《科学美国人》(Scientific American)，2008 年 1 月）。对太阳能器件的需求不断增长，迫切需要高效能量转换器（主要含硅）。太阳能（或光伏）级硅的杂质（特别是硼和磷）控制对成品器件的效率至关重要。过去，利用电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES) 对磷进行分析，为获得更低的检测限 (DL)，需要采用更灵敏的方法。本研究介绍了样品前处理以及使用 Agilent 7500cs 电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 对硅块（用于制造太阳能硅器件）中 31 种分析物的分析。

## 分析挑战

在最新行业要求中，要求硅中的杂质含量为固体中低于 10 ppb。硼和磷特别重要，但这两者难以用 ICP-MS 进行分析。在 Si 基质中，多原子离子  $^{30}\text{Si}^1\text{H}$  会干扰  $^{31}\text{P}$ 。替代策略是通过测量质量数 47 处的  $^{31}\text{P}^{16}\text{O}$  来间接测定 P，但此处也存在  $^{28}\text{Si}^{19}\text{F}$  干扰（有关更多详细信息，请参阅“回收率测试”部分）。硼是一种挥发性元素，在样品前处理阶段容易发生损失。因此，有必要采用一种新方法去除 Si 以测定 P，同时避免 B 的损失。

## 硅样品

从一块硅中采集几片硅，并对其中的以下分析物进行分析：Li、B、Na、Mg、Al、K、Ca、P、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Sr、Zr、Nb、Mo、Cd、Sn、Sb、Ba、Ta、W、Pb、Th、U。该方法也适用于多晶硅颗粒或芯片。

## 样品前处理

按照两种样品前处理程序进行操作：一种用于分析硼以外的所有元素，另一种程序略加修改后用于分析硼。首先，用 HF 清洁样品表面。然后将样品片溶于 HF/ $\text{HNO}_3$  中。加入一小份  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，准备用于硼分析的样品除外（ $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液蒸发过程中产生的较高温度会造成挥发性硼的损失）。将样品溶液加热至近干，然后溶于 0.5% v/v  $\text{HNO}_3$  中。

## 校准标样溶液

校准空白溶液含 0.34% (w/w)  $\text{HNO}_3$  和 0.33% (w/w)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。将多元素标准溶液 (Spex, Metuchen, NJ, USA) 加入空白溶液中，制得加标浓度如下的校准标样：0、0.1、0.2、0.5、1 ppb。

## 仪器

整个研究中，均使用配备八极杆反应池系统 (ORS) 的 Agilent 7500cs ICP-MS。样品引入配置包括安捷伦微流 100 雾化器、配备蓝宝石炬管中心管的惰性 PFA 雾化室以及带有黄铜截取锥基座的铂采样锥和截取锥。利用配备 F 型样品盘的安捷伦集成自动进样器 (I-AS)。仪器运行条件见表 1。

表 1. Agilent 7500cs ICP-MS 运行参数

参数	单位	方法步骤 (稳定时间)		
		第 1 步 (5 s)	第 2 步 (45 s)	第 3 步 (30 s)
		冷等离子体	无气体	He
RF 功率	W	600	1600	1600
采样深度	mm	20	8	8
载气	L/min	0.8	0.8	0.8
补偿气	L/min	0.8	0.46	0.46
ORS 氦气	mL/min	0	0	5
分析物	$^7\text{Li}$ 、 $^{23}\text{Na}$		$^{11}\text{B}$ 、 $^{138}\text{Ba}$	$^{47}\text{Ti}$ 、 $^{52}\text{Cr}$
	$^{24}\text{Mg}$ 、 $^{27}\text{Al}$		$^{181}\text{Ta}$	$^{59}\text{Co}$ 、 $^{60}\text{Ni}$
	$^{39}\text{K}$ 、 $^{40}\text{Ca}$		$^{182}\text{W}$	$^{68}\text{Zn}$ 、 $^{75}\text{As}$
	$^{45}\text{SiO}$ 、 $^{47}\text{PO}$			$^{88}\text{Sr}$ 、 $^{90}\text{Zr}$
	$^{55}\text{Mn}$ 、 $^{56}\text{Fe}$			$^{93}\text{Nb}$ 、 $^{95}\text{Mo}$
	$^{63}\text{Cu}$ 、 $^{71}\text{Ga}$			$^{111}\text{Cd}$ 、 $^{118}\text{Sn}$
				$^{121}\text{Sb}$ 、 $^{208}\text{Pb}$
			$^{232}\text{Th}$ 、 $^{238}\text{U}$	

注：所用 He 反应池气体的纯度 > 99.995%。样品提升时间为 60 s，样品之间的清洗时间为 60 s。所有元素的积分时间为  $0.66 \text{ s} \times 3$  个数据点，但下列除外： $^{45}\text{SiO}$  ( $1 \text{ s} \times 3$  个数据点)、 $^{75}\text{As}$  ( $2 \text{ s} \times 3$  个数据点)、 $^{47}\text{Ti}$  ( $3 \text{ s} \times 3$  个数据点) 和  $^{47}\text{PO}$  ( $5 \text{ s} \times 3$  个数据点)。每个样品的总分析时间（重复测定 3 次）为 9 min。

## 回收率测试

当硅溶于 HF/ $\text{HNO}_3$  中时，即使在加热之后，仍有大量的硅保留在溶液中。通常在氦气碰撞模式下，在质量数 31 处对磷进行测定。然而，溶液中存在的任何 Si 在等离子体中形成  $^{30}\text{SiH}$ ，它会干扰  $^{31}\text{P}$ ； $^{14}\text{N}^{16}\text{OH}$  也会在质量数 31 处发生重叠。用于测定 P 的另一种方法是测量

质量数为 47 的 PO 多原子离子, 该离子可在冷等离子体条件 (降低等离子体功率) 下形成。在这种情况下, P 的背景当量浓度 (BEC) 非常低, 达到 20 ppt。尽管 Ti 具有质量数为 47 的同位素, 但是在冷等离子体条件下不发生电离, 因此 Ti 对 PO 不存在干扰。相反, Ti 可以在正常等离子体条件下使用 He 碰撞模式进行测量, 因为 PO 在热等离子体条件下无法形成。组合使用测量模式, PO 和 Ti 均可得到有效测定。值得注意的是, 由于残留在 HF 溶液中的任何 Si 都会产生干扰  $^{31}\text{P}^{16}\text{O}$  的  $^{28}\text{Si}^{19}\text{F}$ , 因此无论使用哪种测量模式, 测定磷时都必须从样品溶液中完全消除 Si。添加  $\text{H}_2\text{SO}_4$  可以实现这一目的。然而, 在使用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  加热样品溶液时, 高温将导致硼形成  $\text{BF}_3$  而发生损失。因此, 对于硼, 使用略加修改的低温样品前处理方法, 方法中不添加  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (无需完全去除硅基质)。执行回收率测试, 对该样品前处理策略进行验证。

由于 Si 块中的 Fe、Mn、Ni 存在显著的不均匀性, 因此在执行回收率测试时, 通过溶解更多的样品来配制母液: 在 250 mL PFA 烧杯中, 将 2.0 g 样品溶于 25 mL HF 和 25 mL  $\text{HNO}_3$  中。额外添加 15 mL HF 和 15 mL  $\text{HNO}_3$ , 将烧杯加盖, 并将该溶液放置过夜。将六份 10 mL 母液转移至 PFA 烧杯 A、B、C、D、E、F 中。将烧杯 G 和 H 留空 (用作试剂空白)。将 0.5 mL 的 1:10  $\text{H}_2\text{SO}_4$  加入烧杯 A、B、C、G 中。在烧杯 C 和 F 中加入 75  $\mu\text{L}$  的 1 ppm 标准溶液。将所有溶液加热约 2 小时。冷却后, 将 0.5 mL 的 1:10  $\text{H}_2\text{SO}_4$  加入烧杯 D、E、F、H 中, 与酸基质相匹配。然后, 将残留物溶于 1:200  $\text{HNO}_3$  中进行分析。为确认基质去除的效率, 利用  $\text{H}_2$  反应模式对硅 ( $^{28}\text{Si}$ ) 进行测定。溶液中的浓度 (ppb) 如表 2 和图 1 所示。

表 2. 在添加和不添加  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的情况下, 溶液中的浓度 (ppb) 以及加入 Si 样品中的 5 ppb 标准品的回收率数据 (注: 试剂空白是烧杯 G 和 H 的平均值。)

	试剂空白	添加 $\text{H}_2\text{SO}_4$			回收率 (%)	不添加 $\text{H}_2\text{SO}_4$			回收率 (%)
		A	B	C		D	E	F	
7 Li	0	0	0	5	100	0	0.0012	5.3	110
11 B	0.0051	0.021	0.03	0.086	1	0.083	0.06	5	99
23 Na	0.023	0.31	0.61	5.8	110	1.3	1.6	7.4	120
24 Mg	0.0011	0.52	0.95	5.6	98	0.7	0.72	5.3	92
27 Al	0.0062	0.19	0.44	5.1	95	0.62	0.37	4.8	87
28 Si	0.11	0.28	0.55	0	—	450	14000	25000	—
39 K	0.012	0.09	0.17	5.2	100	0.31	0.37	8.9	170*
40 Ca	0.0091	0.38	0.81	5	88	0.77	0.96	5.9	100
$^{31}\text{P}^{16}\text{O}$	0	0.026	0.096	4.2	84	3	90	190	3000
47 Ti	0	0.056	0.14	5.4	110	0.13	0.19	5.4	100
52 Cr	0	0.003	0.0068	5.4	110	0.0048	0.016	4.8	97
55 Mn	0	0	0.0014	4.9	97	0.0023	0.0015	4.5	89
56 Fe	0.0024	0.048	0.12	4.9	96	0.31	0.12	4.7	89
59 Co	0	0	0.0011	5.4	110	0.0011	0.0011	5.2	100
60 Ni	0	0.022	0.038	5.5	110	0.035	0.036	5.2	100
63 Cu	0	0.0064	0.015	4.8	95	0.018	0.041	5.1	100
68 Zn	0.0044	0.022	0.043	5.3	110	0.048	0.047	5.5	110
71 Ga	0	0	0	5	100	0	0	5.2	100
75 As	0	0.0016	0.0029	5.1	100	0.0028	0.0024	5.1	100
88 Sr	0	0.0065	0.012	5.4	110	0.056	0.064	5.2	100
90 Zr	0	0	0	5.3	110	0.0021	0	5.2	100

\* 回收率较差可能是由于发生污染

(续)

表 2. 在添加和不添加 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的情况下，溶液中的浓度 (ppb) 以及加入 Si 样品中的 5 ppb 标准品的回收率数据  
(注：试剂空白是烧杯 G 和 H 的平均值。) (续)

	试剂空白	添加 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			回收率 (%)	不添加 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			回收率 (%)
		A	B	C		D	E	F	
93 Nb	0	0	0.0017	5.3	110	0.0045	0.0048	5.2	100
98 Mo	0	0.0018	0.0013	5.3	110	0.0006	0.046	5.2	100
111 Cd	0	0	0	5.4	110	0	0	5.5	110
118 Sn	0.0015	0.0023	0.005	5.4	110	0.0045	0.0056	5.4	110
121 Sb	0	0	0	5.3	110	0.0024	0.002	5.4	110
138 Ba	0	0.001	0.0022	5.6	110	0.0044	0.0041	5.6	110
181 Ta	0	0.043	0.075	5.5	110	0.11	0.2	4.9	95
182 W	0	0.032	0.071	5.7	110	0.053	0.063	5.6	110
208 Pb	0	0.0012	0.0021	5.6	110	0.0036	0.0032	5.8	120
232 Th	0	0	0	5.8	120	0	0	6	120
238 U	0	0	0	5.9	120	0	0	6.1	120

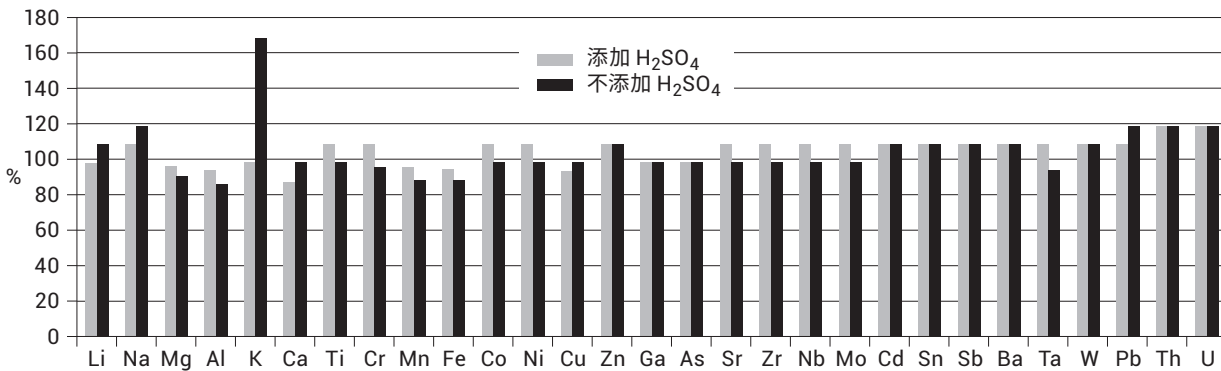


图 1. 加入样品溶液中的 5 ppb 标准品的回收率

从回收率测试结果（表 2 和图 1）可以得出以下结论，由于采用高温蒸发过程以测定固体中低至 ppb 级的磷，因此添加硫酸能够完全去除硅基质（以及硼）。结果还表明，不含硫酸的简单蒸发对硼的测定有效。尽管已有报道，添加甘露醇能够使溶液中的硼稳定，但是可以在

不添加甘露醇的情况下获得可接受的回收率，只要避免采用较高溶液温度即可。在不添加 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的情况下，密切监测样品的蒸发非常重要。如果将样品蒸干，Ta、W、Au 就会发生损失。残留在非 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 前处理溶液中的硅浓度为 10–20 ppm。

## 检测限

由校准曲线计算得出  $3\sigma$  检测限 (DL)，结果如表 3 所示。将溶液 DL 乘以 50 (由 0.3 g 配制成 15 mL 溶液)，获得固体中的 DL。

表 3. 溶液和固体中的检测限 (3 s)。所有单位: ppt

	ng/L (溶液)	ng/kg (固体)
7 Li	0.011	0.55
11 B	20	1000
23 Na	0.78	39
24 Mg	0.16	8
27 Al	0.56	28
39 K	0.13	6.5
40 Ca	4.3	215
47 PO	17	850
47 Ti	2.2	110
52 Cr	1.3	65
55 Mn	0.067	3.35
56 Fe	0.8	40
59 Co	0.015	0.75
60 Ni	0.21	10.5
63 Cu	0.31	15.5
68 Zn	4.6	230
71 Ga	0.080	4
75 As	0.13	6.5
88 Sr	0.037	1.85
90 Zr	0.11	5.5
93 Nb	0.046	2.3
98 Mo	0.27	14
111 Cd	0.24	12
118 Sn	0.4	20
121 Sb	0.26	13
138 Ba	0.093	4.65
181 Ta	0.058	2.9
182 W	0.34	17
208 Pb	0.42	21
232 Th	0.16	8.2
238 U	0.014	0.7

## 定量分析

利用 ICP-MS 对来自 13 种不同多晶硅块的样品进行分析。不同样品中所含元素的浓度数据如表 4 所示。浓度以原固体中的 ppb 值表示。请注意 Fe、Mn、Ni 等元素的不均匀性。

## 结论

经过适当的样品预处理阶段之后，利用 Agilent 7500cs ICP-MS 能够对太阳能级硅中的超痕量元素杂质进行定量分析。本报告中详细介绍的样品前处理相当简单且可重现。可以测定固体中低至 ppb 级的 B 和 P，并可以测量 ppt 级所研究的其他元素。

## 更多信息

有关我们的产品与服务的详细信息，请访问我们的网站 [www.agilent.com](http://www.agilent.com)。

表 4. 从 13 种不同多晶硅硅块中采集的样品的定量数据 (原固体中的 ppb)

	#A	#B	#C	#D	#E	#F	#G	#H	#I	#J	#K	#L	#M
7 Li	0.067	0.097	0.077	0.057	0.26	0.051	0.049	0	0.012	0.098	0.11	0.1	0.076
11 B	62	62	100	13	21	39	29	14	6.8	12	6.1	10	9.3
23 Na	2.8	15	2.5	6.2	450	0	2.5	28	17	0	25	61	140
24 Mg	1.9	3.8	3.1	0	0	0	0	0	0	0	1.6	0	0
27 Al	100	100	270	130	130	150	170	43	39	86	120	110	150
39 K	1.4	3.5	1.1	4.2	210	0.41	3.7	14	7.5	0.83	5.3	11	3
40 Ca	6.8	5.5	9	0	56	0	0	20	0	0	0.57	2.5	0.63
<sup>31</sup> P <sup>16</sup> O	64	59	70	61	99	97	110	25	41	110	91	87	110
47 Ti	0	2.5	310	0	0	0	0	0	0	2.9	8.7	2.9	1.3
52 Cr	0.34	0.64	16	1.1	2.1	0	0	2.4	1.2	1	0.61	0.18	1.1
55 Mn	0.022	0.027	3.4	0.31	0.32	0	0	0.16	0.87	0.017	0.061	0.21	0.078
56 Fe	5.7	5.1	1700	42	29	3.5	4.9	36	140	3	3.7	32	10
59 Co	0.28	0.19	7.6	0.35	1.6	0.21	0.33	3.3	0.35	0.036	0.087	0.054	0.1
60 Ni	13	2.5	270	6.1	16	17	18	21	12	1.4	3.3	2.3	12
63 Cu	1.6	2.8	40	5.2	24	2.6	6.1	39	4.5	2.2	3.9	1.9	2.1
68 Zn	0.3	0.073	0.015	1.8	41	0	0	7.4	3.3	0	0.47	4.1	0
71 Ga	0.077	0.11	0.28	0.1	0.14	0.073	0.07	0	0.016	0.096	0.11	0.11	0.099
75 As	0.18	0.22	0.17	0.17	0.2	0.01	0	0.28	0.22	0.086	0.086	0.07	0.034
88 Sr	0.017	0.013	0.071	0.022	0.23	0	0	0.19	0.077	0.014	0.027	0.057	0.074
90 Zr	0.028	0.04	13	0.15	0.32	0	0	0.28	0.11	0	0	0.037	0.027
93 Nb	0	0.012	2	0	0	0	0	0.064	0	0.013	0.027	0.011	0.27
95 Mo	0.092	0.55	5.4	0.032	0	0	0	3.7	0.6	0	0.39	0.048	10
111 Cd	0	0.016	0	0	0	0	0	0	0	0	0.023	0.023	0
118 Sn	2.3	11	0.18	9.6	11	2.7	2.6	0.55	0.074	7.9	9	7.7	2.4
121 Sb	0.42	1.1	0.038	1	1.2	0.39	0.34	0.6	0.32	0.81	0.97	0.8	0.36
138 Ba	0.029	0.039	0.25	0	0.15	0	0	5.6	0.57	0.12	0.17	0.11	0.029
181 Ta	0	0	0.52	0	0.91	0	0	0	0	0	0	0.013	0.033
182 W	38	34	28	15	12	25	6.8	200	8.4	12	11	14	8.8
208 Pb	0	0.016	0.022	0	1.8	0	0	1	0.4	0.12	0.31	0.45	0.053
232 Th	0	0	0.049	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
238 U	0	0	0.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

查找当地的安捷伦客户中心:

[www.agilent.com/chem/contactus-cn](http://www.agilent.com/chem/contactus-cn)

免费专线:

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们:

[LSCA-China\\_800@agilent.com](mailto:LSCA-China_800@agilent.com)

在线询价:

[www.agilent.com/chem/erfq-cn](http://www.agilent.com/chem/erfq-cn)

[www.agilent.com](http://www.agilent.com)

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更,恕不另行通知。

© 安捷伦科技(中国)有限公司, 2008  
2008年10月21日  
中国出版  
5989-9859ZH-CN



**Agilent Technologies**