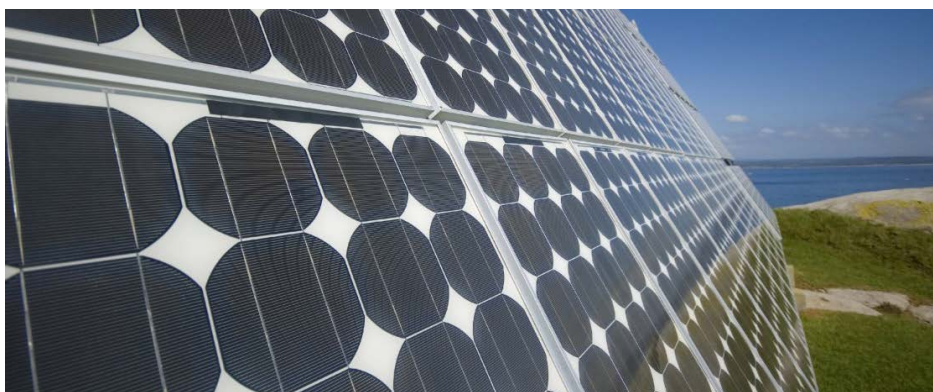


利用安捷伦 ICP-MS 对三氯硅烷进行痕量元素分析



作者

Junichi Takahashi
安捷伦科技公司
日本东京

摘要

三氯硅烷 (TCS) 是用于生产光伏材料 (PV) 硅的中间产物，为生产出太阳能电池制造所需的高纯度 PV 硅，TCS 中的金属杂质必须受到严格控制。我们开发了一种成功的分析方法，先经过安捷伦开发的样品前处理方法，然后利用安捷伦 ICP-MS 测定 TCS 中的杂质。加标回收率测试证明该方法对包括硼和磷在内的 33 种元素的有效性，同时还分析了两种 TCS 样品。TCS 的分析能力可让 PV 硅制造商在制造 PV 硅之前检查 TCS 中间化学品中的金属杂质。

Verified for Agilent
7900#200 ICP-MS



前言

由于天然化石燃料资源的枯竭及其造成的全球变暖以及相关地质、环境和政治问题，人们在不断寻求替代能源。在许多替代发电方法中，太阳能或光伏材料 (PV) 是一个快速发展的产业，每年的产能都有大幅增加。光伏电池板通常以硅片为基础，将太阳能转换为电能，但该过程效率相对较低。提高转换效率并降低生产成本是行业内的关键目标。制造 PV 电池板晶片所用多晶硅中的金属杂质水平必须受到严格控制，因为杂质会降低转换效率。安捷伦开发了一种采用 ICP-MS 分析 PV 级硅的高效方法^[1]。为进一步提高器件效率，PV 硅制造商希望能测定多晶硅制造所用化学品中的杂质。本应用简报介绍采用配备八极杆反应池系统 (ORS) 的安捷伦 ICP-MS 对 TCS 的分析。TCS 常用于超纯多晶硅的制造。

实验部分

仪器

Agilent 7700s* ICP-MS 配备安捷伦惰性样品引入工具包。工具包中包括 PFA 同心雾化器、PFA 双通道雾化室和带 2.5 mm 内径铂中心管的可拆卸炬管。

安捷伦 ICP-MS 采用多种干扰去除技术。除传统的无气体模式外，该仪器还可以在冷等离子模式 and ORS 模式下运行，在使用惰性气体 (He) 的碰撞模式和使用反应池气体 (如 H₂) 的反应模式下均能有效去除干扰。ICP-MS 包括一个 ORS 反应池，采用更长、内径更小的八极杆，工作频率高于之前的 ORS 型号。ORS 还可在更高的池气体流速和更高的偏置电压下运行，从而增大碰撞能量。这些功能相结合，在碰撞和反应模式下均可提高干扰去除效率。

根据分析要求选择干扰去除方法。对于本应用，所有分析物都需要最高灵敏度，因此对每种分析物/干扰都需要最有效的干扰去除模式。使用具有四个步骤的数据采集方案，表 1 列出了所有仪器操作参数。在方法开发过程中，某些分析物以多种模式运行，从而为样品基质中的每种分析物确定获得最佳检测限的模式。

表 1. ICP-MS 运行条件

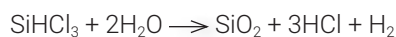
	方法设置			
	第 1 步	第 2 步	第 3 步	第 4 步
等离子体	冷却	正常		
RF 功率 (W)	600	1600		
样品提升速率 (μL/min)	~160 (自由吸取)			
采样深度 (mm)	16	8		
载气流速 (L/min)	0.7			
补偿气流速 (L/min)	0.8	0.5		
He 池气体流速 (mL/min)	0		5	2
动能歧视电压 (V)	13	3		135

分析物:	第 1 步	⁷ Li、 ²³ Na、 ²⁴ Mg、 ²⁷ Al、 ³⁹ K、 ⁴⁰ Ca、 ⁵⁵ Mn、 ⁵⁶ Fe、 ⁶³ Cu、 ⁷¹ Ga
	第 2 步	¹⁰ B、 ¹³⁸ Ba、 ¹⁷⁸ Hf、 ¹⁸¹ Ta、 ¹⁸² W
	第 3 步	⁴⁸ Ti、 ⁵¹ V、 ⁵² Cr、 ⁵⁹ Co、 ⁶⁰ Ni、 ⁶⁴ Zn、 ⁷⁵ As、 ⁸⁸ Sr、 ⁹⁰ Zr、 ⁹³ Nb、 ⁹⁸ Mo、 ¹⁰⁷ Ag、 ¹¹⁴ Cd、 ¹¹⁸ Sn、 ¹²¹ Sb、 ²⁰⁵ Tl、 ²⁰⁸ Pb、 ²⁰⁹ Bi、 ²³² Th、 ²³⁸ U
	第 4 步	³¹ P

表 1 中还列出了最终方法的每个步骤中测定的分析物。步骤 1 采用冷等离子体模式，所有剩余步骤使用正常或热等离子体。步骤 2 使用传统无气体模式，步骤 3 使用 He 碰撞模式，步骤 4 是针对磷测定优化的改进 He 碰撞模式。过去，采用冷等离子体或 O₂ 池气体以 m/z 47 ³¹P¹⁶O 形式直接测定 P。ORS 的改进性能可以更大程度减少质量数 31 处与 P 发生重叠的 ¹⁵N¹⁶O 和 ¹⁴N¹⁶O¹H 干扰，将 He 碰撞模式下 P 的检测限降低至 1/50，从而可进行 P 的直接测量。模式间的切换完全自动化，所有分析物均通过每个样品瓶的单次进样过程来测定，有助于大大减少样品污染。小尺寸 ORS 池能够实现模式之间非常快速的切换，因此大大缩短了多模式操作所需的额外时间。每个样品的总分析时间为 8 分钟。

样品前处理

三氯硅烷 (TCS) 是用于制造高纯度多晶硅的中间化合物。由于 TCS 是一种易于通过蒸馏纯化的挥发性液体，它可以由低级冶金级硅制得，经过纯化，然后转化为高纯度多晶硅。TCS 在室温下为液体，具有高挥发性 (沸点 31.8 °C)。它通过水解很容易在空气中分解成 SiO₂，如下所示：



在生产线上对 TCS 直接采样并进行在线 ICP-MS 分析不切实际，因为 SiO₂ 会沉积在传输管线以及 ICP-MS 样品引入和接口组件中。此外，必须在惰性环境中对 TCS 进行冷却和处理，以避免释放 HCl 气体，因此需要在每个采样点安装一个处于局部洁净环境中的 ICP-MS。因此，唯一可行的方法是将液体 TCS 转移到实验室进行分析。在本研究中，按照适当的安全预防措施将液体 TCS 转移到洁净实验室，并用以下步骤完成细致的样品前处理，然后进行分析：在惰性气氛中通过温和水解将液体 TCS 转化为 SiO₂，将其溶解在 HF 溶液中通过加热干燥除去 Si (以 SiF₄ 气体形式存在)。然后将干燥的残留物重新溶解在 0.4% HCl 溶液中，进行 ICP-MS 分析。

警告 化学危险品

与所有使用 HF 的样品前处理方法一样，使用这种酸时要特别小心。穿戴适当的全套个人防护设备并遵守所有适用安全流程。

如需了解关于 TCS 安全处理的更多信息，请联系您当地的安捷伦应用团队。

校准标样

用 0.4% HCl 基质中的外部校准结果，对痕量元素进行定量分析。由于样品前处理过程中已去除 Si 基质，因此重新溶解在 0.4% HCl 中的样品残留物基本不含任何基质。采用 0.4% HCl 分别配制浓度为 0、1、2、5 ppb 的四种多元素校准标样溶液。不使用内标，以免增加污染的可能性。

结果与讨论

检测限

由校准空白的 3σ 值计算得到检测限 (DL)，结果如表 2 所示。V 和 As 的低 ppt 级 DL 证明 HCl 基质中 ClO (对 51V) 和 ArCl (对 75As) 的多原子干扰可得到有效去除。此外，0.1 ppb 的磷 DL 证明步骤 4 中采用的优化 He 碰撞模式参数可有效去除 NO/NOH 对 P 的干扰。乘以 7.5* 的稀释因子计算出原始样品的 DL，原始 TCS 样品中所有 DL 均低于 1 ppb。

定量分析

表 2 还列出了试剂空白扣除后两个 TCS 样品的定量分析结果。样品 A 购自半导体公司，是储存在玻璃样品瓶中的高纯度 TCS 样品。样品 B 也购自半导体公司，但采用不锈钢压力容器运输。

从表 2 可清楚看出，样品 B 含有的 Fe、Ni 和 Cr 浓度明显比样品 A 更高，表明前者受到不锈钢容器的金属污染。结果显示样品 A 具有高纯度，原始样品中仅有 4 种元素高于 1 ppb。

表 2. 检测限和定量分析

m/z	元素	DL (最终溶液) (ppb)	DL (原始溶液) (ppb)	分析 - 样品 A (ppb)	分析 - 样品 B (ppb)
7	Li	0.0003	0.002	0.007	0.007
10	B	0.08	0.60	1.4	5.5
23	Na	0.002	0.01	0.53	15
24	Mg	0.001	0.010	2.5	1.4
27	Al	0.006	0.04	0.75	8.5
31	P	0.1	0.7	2.7	4.2
39	K	0.02	0.15	0.23	3.6
40	Ca	0.006	0.05	0.83	26
48	Ti	0.001	0.008	0.08	2.3
51	V	0.008	0.06	0.08	0.6
52	Cr	0.02	0.12	0.12	22
55	Mn	0.001	0.008	0.01	1.6
56	Fe	0.01	0.08	1.9	180
59	Co	0.0001	0.001	0.02	0.3
60	Ni	0.001	0.008	0.08	14
63	Cu	0.002	0.01	0.08	0.8
64	Zn	0.001	0.01	0.38	3.5
71	Ga	0.001	0.006	0.01	0.03
75	As	0.02	0.14	0.14	0.02
88	Sr	0.0001	0.0004	0.01	0.1
90	Zr	0.0002	0.001	0.08	1.0
93	Nb	0.0002	0.001	0.007	0.02
98	Mo	0.0003	0.002	0.08	1.3
107	Ag	0.004	0.03	0.03	0.02
111	Cd	0.0001	0.001	0.007	0.04
118	Sn	0.003	0.02	0.38	1.7
121	Sb	0.001	0.01	0.08	0.5
138	Ba	0.0002	0.002	0.007	1.4
181	Ta	0.0001	0.0004	0.007	0.2
182	W	0.0003	0.002	0.007	0.3
208	Pb	0.0002	0.002	0.007	0.8
232	Th	0.0001	0.001	0.007	0.007
238	U	0.0001	0.0002	0.007	0.007

回收率测试

为测试方法的回收效率，尤其是为检查挥发性元素在样品前处理过程中的损失，购买了高纯度 TCS 样品 (Tokyo Chemical Industry Co. Ltd., Tokyo, Japan)。将 TCS 样品分成四份，每份含有 1.5 g TCS，如上文所述进行样品前处理。在水解并加入 HF 之后、加热步骤之前除去 Si，在其中一份中加入 5 ppb 多元素标样 (Spex, Metuchen, NJ, USA)。然后将样品蒸干，将干燥残留物溶于 0.4% HCl 中后进行分析。图 1 显示了 5 ppb 加标样品的回收率。所有元素都具有良好的回收率，包括因挥发性难以分析的 B，证明了样品前处理和分析方法的有效性。

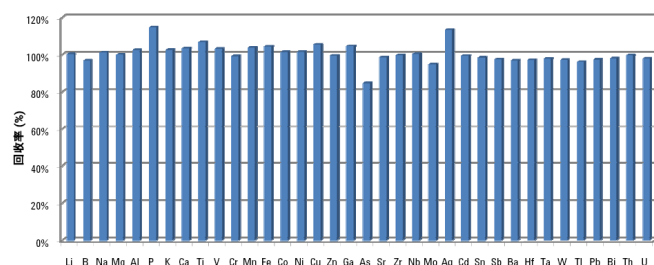


图 1. 在 TCS 中进行 5 ppb 加标回收率测试，确认挥发性元素在样品蒸发过程中没有损失，并确保所有分析物的回收率准确（在 80% 和 120% 之间）

结论

三氯硅烷经过安捷伦开发的样品前处理方法，然后采用安捷伦 ICP-MS 成功得到分析。ORS 池显著提高了 He 碰撞池性能，在 m/z 31 处直接测定磷可获得 0.1 ppb 的检测限。加标回收率测试证明了样品前处理和分析方法对包括硼在内的所有元素均有效。TCS 的分析能力可让 PV 硅制造商在制造 PV 硅之前检查 TCS 中间产物的金属杂质。

参考文献

1. Ultratrace Analysis of Solar (Photovoltaic) Grade Bulk Silicon by ICP-MS (采用 ICP-MS 分析对太阳能 (光伏) 级散装硅进行超痕量分析), 安捷伦应用简报, [5989-9859EN](#), 2008 年 10 月

查找当地的安捷伦客户中心:

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线:

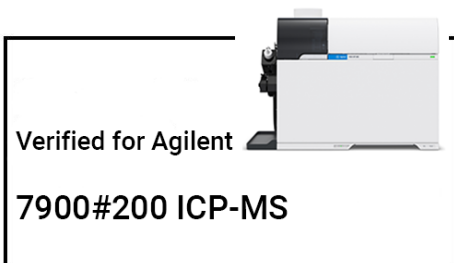
800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们:

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价:

www.agilent.com/chem/erfq-cn



www.agilent.com

DE44458.7578587963

本文中的信息、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, 2021
2021 年 9 月 20 日, 中国出版
5990-8175ZHCN