

Agilent ICP-MS によるトリクロロシラン中の 微量元素分析



著者

Junichi Takahashi
Agilent Technologies
Tokyo, Japan

概要

太陽電池の製造に必要な高純度シリコン（PV シリコン）を製造するためには、PV シリコンの製造に用いられる中間生成物である、トリクロロシラン（TCS）中の金属不純物を厳密にコントロールする必要があります。アジレントが開発したサンプル前処理法と Agilent ICP-MS を用いて、TCS 中の不純物を測定するための効果的な分析メソッドを開発しました。添加回収試験では、ホウ素やリンを含む 33 の元素について、このメソッドの有効性が証明されました。また、2 種類の TCS サンプルも分析しました。TCS を分析できれば、PV シリコンメーカーは、PV シリコンの製造に先立ち、TCS の中間化学物質に金属不純物が含まれていないかを確認できます。

Verified for Agilent
7900#200 ICP-MS



はじめに

天然の化石燃料資源の枯渇や化石燃料の地球温暖化への影響など、地質学的、環境的、政治的な懸念から代替エネルギーを求める声が高まっています。多くの代替発電手法のなかでも、太陽光発電（PV）は、最高の年間成長率を誇る伸び盛りの産業です。太陽光発電では、通常シリコンウエハーを用いた太陽光パネルにより太陽光を電力に変換します。しかし、この発電効率はあまり高くないため、変換効率の向上および生産コストの削減が業界内での重要な目標となっています。PV パネルに組み込むウエハーの製造に用いられる多結晶シリコン（ポリシリコン）については、変換効率を低下させる金属不純物濃度を厳密にコントロールする必要があります。アジレントでは PV グレードシリコンを分析するための効果的な ICP-MS メソッドをすでに開発しています（1）。PV シリコンメーカーは、デバイスの効率をさらに高めるために、ポリシリコン製造に用いられる化学物質中の不純物を測定する手法を求めています。このアプリケーションノートでは、オクタポールリアクションシステム（ORS）を搭載した Agilent ICP-MS を用いて、超高純度ポリシリコンの製造に一般的に用いられる TCS を分析するメソッドを紹介します。

実験手法

使用装置

標準の Agilent 7700s* ICP-MS に PFA コンセントリックネブライザ、PFA ダブルバスブレイチャンバ、内径 2.5 mm の白金製インジェクタを備えたデマントプラトーチを含む Agilent 不活性サンプル導入キットを追加しました。

Agilent ICP-MS は幅広い干渉除去技術を導入しています。従来のノーガスモードに加えて、クールプラズマモードや ORS モードも使用可能です。ORS モードでは、不活性セルガス（He）を用いたコリジョンモードでも、活性の高いセルガス（H₂ など）を用いたリアクションモードでも、効果的に干渉を除去することができます。この ICP-MS は ORS セルを搭載しており、このセルは、長くて内径の小さいオクタポールを備え、従来の ORS よりも高い周波数で動作します。ORS は、高いバイアス電圧と高いセルガス流量で動作させることも可能です。これにより、コリジョンエネルギーが増加します。こうした機能の組み合わせにより、コリジョンモードでもリアクションモードでも、干渉除去効率が向上しています。

干渉除去条件は、分析要件をもとに選択します。このアプリケーションでは、すべての分析元素で最高の感度が求められるため、すべての分析元素/干渉について最も効率の良い干渉除去モードを選択することが必要です。今回は 4 ステップによるデータ採取プロトコルを採用しました。測定条件を表 1 にまとめています。メソッド開発の際、一部の分析対象元素については複数のモードで分析を行い、各分析対象元素について、本サンプルマトリックスにおいて最良の検出下限を得られたモードを選択しました。

表 1. ICP-MS の測定条件

	メソッドステップ			
	ステップ 1	ステップ 2	ステップ 3	ステップ 4
プラズマ	クール	ノーマル		
RF 出力 (W)	600	1600		
サンプル吸引速度 (μL/min)	~160 (負圧吸引)			
サンプリング深さ (mm)	16	8		
キャリアガス流量 (L/min)	0.7			
メークアップガス (L/min)	0.8	0.5		
He セルガス流量 (mL/min)	0		5	2
KED (V)	13	3		135

分析対象元素：	ステップ 1	⁷ Li、 ²³ Na、 ²⁴ Mg、 ²⁷ Al、 ³⁹ K、 ⁴⁰ Ca、 ⁵⁵ Mn、 ⁵⁶ Fe、 ⁶³ Cu、 ⁷¹ Ga
	ステップ 2	¹⁰ B、 ¹³⁸ Ba、 ¹⁷⁸ Hf、 ¹⁸¹ Ta、 ¹⁸² W
	ステップ 3	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
	ステップ 4	³¹ P

*7700s の後継機として Agilent 7900 #200 機器が提供されています。

表 1 では最終決定したメソッドの各ステップで分析した元素も示しています。ステップ 1 では、クールプラズマモードを採用し、それ以外のステップでは、ノーマルまたはホットプラズマを使用しました。ステップ 2 では従来のノーガスモードを、ステップ 3 では He コリジョンモードを使用しました。ステップ 4 は、He コリジョンモードを修正し、リン測定に最適化させました。これまで、P については、クールプラズマまたはセルガスに O₂ を用いて、*m/z* 47 で ³¹P¹⁶O として間接的に測定されていました。ORS の性能が向上したことで、質量 31 で P にオーバーラップする ¹⁵N¹⁶O や ¹⁴N¹⁶O¹H といった干渉が大幅に低減され、He コリジョンモードにおける P の検出下限が 50 倍も向上しています。これにより、必要な濃度の P が直接測定可能となりました。モードの切り替えは完全に自動化されており、すべての分析対象元素は、1 回のサンプル導入で測定しました。これにより、サンプル汚染を最小限に抑えられます。また、ORS セルのサイズが小さいため、きわめて迅速なモードの切り替えが可能であり、そのためマルチモードの分析に必要な追加時間も最小限ですみます。総分析時間は、1 サンプルあたり 8 分でした。

サンプル前処理

トリクロロシラン (TCS) は、高純度ポリシリコンの製造に用いられる中間体化合物です。TCS は揮発性の液体で、蒸留により容易に精製できるため、低グレードの冶金グレードシリコンから製造および精製し、高純度ポリシリコンに変換することができます。TCS は室温において液体で、高い揮発性 (BP 31.8 °C) を有します。空気中では、以下の化学式のように、加水分解により容易に SiO₂ に分解されます。



製造ラインにおける TCS の直接サンプリングやオンライン ICP-MS 分析は、トランスファーチューブや ICPMS サンプル導入系、インターフェースに SiO₂ が堆積するため、現実的ではありません。また、HCl ガスの生成を避けるために、TCS を冷却し不活性な環境で処理する必要があるため、各サンプリングポイントにおいて、クリーンなミニ環境内に ICP-MS を設置する必要があります。したがって、唯一の現実的なアプローチは、液体の TCS をラボに運んで分析することです。本研究では、液体の TCS をクリーンなラボへ運び、適切な安全対策をとり、注意深くサンプル前処理を行ったのちに分析しました。サンプル前処理手順は、次のとおりです。不活性ガス雰囲気下で、液体の TCS を緩やかな加水分解により SiO₂ に変換し、HF 溶液に溶解し、加熱により乾燥させて Si (SiF₄ ガスとして) を除去しました。乾燥した残留物を 0.4 % HCl 溶液に再溶解したのちに、ICP-MS で分析しました。

警告

化学物質の危険性

HF を用いるすべてのサンプル前処理法と同様に、酸の取り扱い時には細心の注意を払ってください。あらゆる適切な個人用保護具を用い、あらゆる適切な安全策を講じてください。

TCS の安全な取り扱いに関する詳細は、担当の Agilent アプリケーションチームにお問い合わせください。

キャリブレーション用標準

0.4 % HCl マトリックスをベースとした外部検量線法を用いて、微量元素の定量を行いました。サンプル前処理の際 Si マトリックスを除去し 0.4 % HCl に再溶解したサンプルの残留物は、必然的にマトリックスをいっさい含まないものになります。0.4 % HCl ベースで、濃度 0、1、2、5 ppb の 4 種類の多元素標準溶液を作成しました。汚染の可能性を回避するために、内部標準は用いませんでした。

結果と考察

検出下限

検量線ブランクの 3 σ から検出下限 (DL) を算出しました。結果を表 2 にまとめています。V と As で低 ppt レベルの DL が得られていることは、HCl マトリックス起因の多原子イオン干渉である ClO (51V に対するもの) および ArCl (75As に対するもの) が効率的に除去されたことを示しています。また、P について 0.1 ppb という DL が得られたことは、P に対する NO/NOH 干渉の除去において、ステップ 4 で用いた最適化 He コリジョンモードが有効であることを示しています。希釈係数 7.5* を積算し、オリジナルサンプルの DL も算出しました。オリジナル TCS サンプルでは、すべての DL が 1 ppb 未満でした。

定量分析

表 2 は、試薬ブランク減算後の 2 つの TCS サンプルの定量分析結果も示しています。サンプル A は、半導体会社から入手した高純度 TCS サンプルで、ガラスバイアルで保存しました。サンプル B も半導体会社から入手しましたが、ステンレスの圧力容器で運びました。

*TCS サンプリングおよび分析に関する詳細は、担当の Agilent ICP-MS アプリケーションチームにお問い合わせください。

表 2 で明らかに示されているように、サンプルB には、サンプル A よりも大幅に高い濃度の Fe、Ni、Cr が含まれていました。このことは、スチール製容器による金属汚染が生じていたことを示しています。サンプル A は高純度であることが確認され、オリジナルサンプルで 1 ppb を上回った元素は 4 種類にとどまりました。

表 2. 検出下限と定量分析

m/z	元素	DL (最終溶液) (ppb)	DL (オリジ ナルサンプル) (ppb)	分析 – サンプル A (ppb)	分析 – サンプル 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

回収試験

メソッドの回収効率を調べ、サンプル前処理手順における揮発性元素の喪失の有無を確認するために、高純度 TCS サンプルを購入しました（東京化成工業、東京、日本）。TCS サンプルを、各 1.5 g の TCS を含む 4 つのアリコートにわけ、前述と同じ手順でサンプル前処理を行いました。加水分解と HF 添加後、加熱ステップにより Si を除去する前に、アリコートの 1 つに 濃度 5 ppb になるよう多元素標準液を添加しました（Spex、メタチェン、ニュージャージー州、米国）。その後、サンプルを蒸発により乾燥させ、乾燥した残留物を 0.4 % HCl に溶解し、分析しました。図 1 に、5 ppb 添加サンプルの回収率を示しています。揮発性が高く、分析困難な元素であるホウ素を含め、すべての元素で良好な回収率が得られています。このことは、サンプル前処理メソッドと分析メソッドの有効性を示しています。

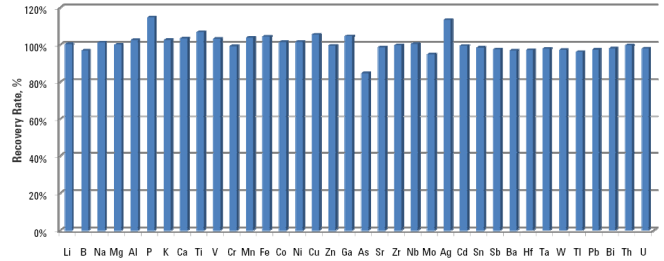


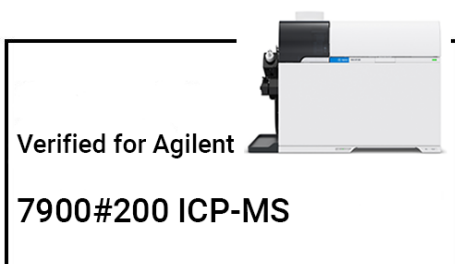
図 1. TCS における 5 ppb 添加回収試験。サンプル蒸発中に揮発性元素が失われていないことが確認され、すべての分析対象元素で良好な回収率（80 ～ 120 %）が得られています。

結論

アジレントが開発したサンプル前処理法と Agilent ICP-MS により、トリクロロシランを良好に分析することができました。ORS セルにより、He コリジョンセルの性能が大幅に向上し、m/z 31 におけるリンの直接分析でも、0.1 ppb の DL が得られます。添加回収試験では、ホウ素を含むすべての元素について、サンプル前処理メソッドと分析メソッドの有効性が確認されました。TCS が分析できれば、PV シリコンメーカーは、PV シリコンの製造に先立ち、中間生成物である TCS に金属不純物が含まれていないかを確認することが可能となります。

参考文献

1. Ultratrace Analysis of Solar (Photovoltaic) Grade Bulk Silicon by ICP-MS. Agilent Application Note, [5989-9859EN](#), Oct 2008.



ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタマコンタクトセンタ

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

DE44458.7578587963

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2021

Printed in Japan, September 20, 2021

5990-8175JAJP