

ICP-MS 检测粒状多晶硅中杂质元素

董永鸽 王春静^{通讯作者}

陕西有色天宏瑞科硅材料有限责任公司，陕西省榆林市，719000；

摘要：本文使用 ICP-MS 对粒状多晶硅中杂质元素进行检测，探索了粒状多晶硅前处理条件：使用 HF 挥硅处理，加入 1ml 2.5g/L 甘露醇溶液抑制硼元素的损失，消解温度为 170℃；确定了 ICP-MS 的主要工作参数和工作条件。确定了检测限，加标回收率及相对标准偏差（RSD）。该方法准确快速，易于操作。

关键词：粒状多晶硅；ICP-MS；硼元素；杂质含量

DOI: 10.69979/3041-0673.25.07.043

1 引言

1.1 多晶硅产业发展

面对气候变化日益严重的现状，我国正式提出“碳达峰、碳中和”的重大战略目标，并基于新发展理念大力发展以光伏和风电为代表的新能源产业。太阳能光伏发电具有效率高、简单便捷的特点，同时在节能环保方面也有所突破^[1]。近年来，我国集成电路及太阳能电池产业的发展，大大带动了多晶硅材料市场的需求发展导致多晶硅产业项目相继投产并开始积极扩产。^[2]

然而，多晶硅材料特性如杂质含量、电阻率、少子寿命、晶粒大小以及位错缺陷等严重制约着电池的转化效率^[3]。因此，对多晶硅产品的检测就显得至关重要。相对于块状多晶硅检测，粒状多晶硅检测元素种类齐全，能更好的反映多晶硅材料特性。

1.2 ICP-MS 技术优势

多晶硅产品的检测所用仪器主要有电感耦合等离子体原子发射光谱仪（ICP-OES），辉光放电质谱仪（GD-MS）及电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）等。相较于前两者，电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）具有多元素同时检出能力、分析速度快、选择性好、检出限低、

准确度高、样品消耗少等优点。故本文中讨论电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）。选取国标 GB/T 12963-2014《电子级多晶硅》中规定的几种金属元素及 B 元素为例。

1.3 甘露醇固硼检测硼元素

在多晶硅硼元素检测进程中，传统检测方法常面临硼挥发导致检测结果偏差的困境。由于硼元素具有一定挥发性，在样品前处理高温环节，硼极易从样品基体中逸出，使得最终检测所得硼含量低于实际值，严重影响对多晶硅品质的精准判断。甘露醇固硼检测技术的出现宛如“破局之匙”，巧妙利用甘露醇与硼酸形成稳定络合物的特性，从根本上抑制硼的挥发。在样品消解、浓缩等易造成硼损失的步骤前，加入适量甘露醇，它能迅速与硼结合，如同给硼元素披上一层“防护甲”，确保硼元素在复杂前处理流程中稳定存在，大大提升硼检测的准确性。精准测定硼含量对于多晶硅质量把控意义非凡，尤其在半导体级多晶硅生产中，硼杂质的细微波动都可能左右芯片的电学性能、阈值电压等关键指标。通过甘露醇固硼辅助 ICP-MS 精准检测，可为多晶硅提纯工艺优化、质量标准提升提供坚实数据根基，助力产业迈向更高质量发展阶段。

2 实验部分

2.1 仪器及测量条件

ICP-MS- Agilent（电感耦合等离子体质谱仪），石墨消解仪。

表 1 测量条件

前处理	检测过程				
加热板温度/℃	氩气压力/MPa	氢气压力/MPa	氦气压力/MPa	仪器功率/W	排风速度/m/s
170	0.6	0.1	0.1	1500	10-15

2.2 试剂与材料

调谐液- Ce, Co, Li, Mg, Ti, Y; 标准溶液 1 (10 μg/mL) -Ag, Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, U, V, Zn; 标准溶液 2 (10 μg/mL) - B, Ge, Mo, Nb, P, Re, S, Si, Ta, Ti, W, Zr; 68%硝酸 (电子级); 49%氢氟酸 (电子级); 2.5g/L 甘露醇溶液; 去离子水。

2.3 分析测试

2.3.1 体金属杂质含量检测

在清洗干净的消解罐中称取 1.000±0.05g 的粒状多晶硅样品, 转移至通风橱中消解, 用 HNO₃: HF=1: 1 的消解液对试样进行消解并加热, 加热消解完成后, 在通风橱中冷却至室温, 加入硝酸蚀刻剂稀释后上机检测。

2.3.2 硼含量检测

在清洗干净的消解罐中称取 1.000±0.005g 的粒状多晶硅, 转移至通风橱中, 先加入 1ml 2.5g/L 甘露醇试剂, 再用 HNO₃: HF=1: 1 的消解液对试样进行消解并加热, 加热消解完成后, 在通风橱中冷却至室温, 加入硝酸蚀刻剂稀释后上机检测。

3 结果与讨论

3.1 甘露醇浓度的选择

(1) 因消解方法中使用硝酸氢氟酸溶样, 会使硼杂质挥发损失。而甘露醇与硼酸会形成难挥发性的络合物, 可有效地防止痕量硼的挥发损失。^[4]

(2) 称取 6 份相同质量的多晶硅样品, 分别加入 0 ml、0.2ml、0.5ml、1.0ml、1.5ml、2.0ml 的 2.5g/L 甘露醇溶液后, 按 2.3.1 的方法处理溶解试样。采用 ICP-MS 测定 B 元素含量, 检测结果如表 2 所示

表 2 甘露醇用量与检测结果

加入甘露醇的量/ml	0	0.2	0.5	1	1.5	2
检测结果/ppba	7.32	8.65	16.00	17.91	17.88	17.80

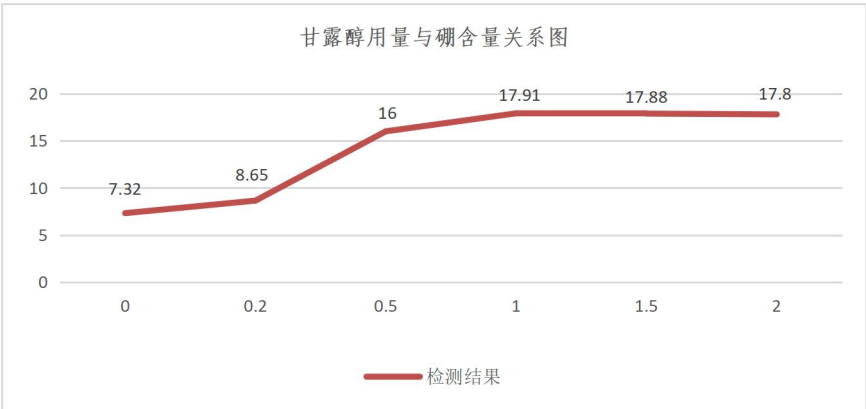


图 1 甘露醇用量与检测数据

数据趋势走向如图 1 所示显示: 没有甘露醇的保护, B 元素在样品分解过程中有明显损失; 加入 1.0ml、1.5 ml、2.0ml 甘露醇溶液, 各测定值差异不大, 但考虑有机试剂可能会改变溶液黏度, 影响分析结果, 因此加入

1ml 的 2.5g/L 甘露醇溶液最佳。

加入 1ml 的 2.5g/L 甘露醇溶液的试样在消解前加入 50 μL 100ppb 标准溶液 2, 测试硼元素含量及加标回收率如表 3 所示:

表 3 加标前后数据对比

不加甘露醇硼元素检测结果 /ppba	加入甘露醇硼元检测结果 /ppba	加标后试样检测结果 /ppba	加标回收率/%
0.78	2.56	52.86	100.57

如表 3 所示, 样品分解时, 在甘露醇的络合作用下, B 元素几乎不会挥发损失。所以可以确定甘露醇可以抑制硼元素的损失。

3.2 方法检出限计算及样品检测数据分析

3.2.1 方法检出限

按照样品分析的全部步骤, 重复 10 次空白试验,

将各测定结果换算为样品中的浓度或含量，计算 10 次平行测定的标准偏差，按（公式 1）计算方法检出限。

$$MDL = t(n-1, 0.99) \times S \quad (\text{公式 1})$$

式中：MDL—方法检出限；

n—样品的平行测定次数；

t—自由度为 n-1，置信度为 99% 时的 t 分布（单侧）；

S—n 次平行测定的标准偏差。

其中，当自由度为 n-1，置信度为 99% 时的 t 值可参考表 4 取值。^[5]

表 4 t 值数据表

平行测定次数 (n)	自由度 (n-1)	t (n-1, 0.99)
7	6	3.143
8	7	2.998
9	8	2.896
10	9	2.821
11	10	2.764
16	15	2.602
21	20	2.528

按照粒状多晶硅体金属杂质含量检测及硼含量检测步骤各制备 10 个空白样品，对其进行检测并计算，所得数据及检出限如表 5 所示：

表 5 方法检出限计算

方法 检测次数	Cr/ppt	Fe/ppt	Ni/ppt	Cu/ppt	Zn/ppt	Na/ppt	Cr +Fe +Ni+ Cu+ Zn +Na	B/ppt
1	1.85	0.00	0.00	2.11	0.00	20.33	24.29	4.44
2	1.99	0.00	0.00	2.22	2.30	18.89	25.40	4.44
3	0.00	0.00	0.00	2.31	0.58	21.25	24.14	5.78
4	0.00	0.69	1.11	3.33	0.00	20.45	25.58	4.44
5	1.63	0.00	0.00	3.44	0.58	20.00	25.65	5.56
6	0.00	0.32	0.00	3.86	0.58	19.45	24.21	5.55
7	0.00	0.45	1.11	3.33	0.58	19.78	25.25	4.44
8	0.00	0.00	0.00	3.45	1.73	20.22	25.40	6.67
9	1.33	0.00	0.00	2.22	1.15	20.77	25.48	6.66
10	0.00	0.00	0.00	2.01	0.58	20.00	22.58	4.44
标准差	0.89	0.25	0.47	0.71	0.73	0.66	0.98	0.93
方法检出限	2.61	0.73	1.37	2.07	2.13	1.94	2.87	2.71

由表 5，ICP-MS 检测粒状多晶硅体金属杂质含量检测及硼含量，检测数据稳定，且具有较低的检测限。

不加甘露醇对粒状多晶硅样品金属杂质进行检测，加 1ml 2.5g/L 的甘露醇溶液对硼元素进行检测，得出数据及其加标回收率如表 6 所示：

3.2.2 样品检测数据及加标回收率

表 6 粒状多晶硅杂质含量

方法 检测次数	Gr/ppt	Fe/ppt	Ni/ppt	Cu/ppt	Zn/ppt	Na/ppt	Gr +Fe+Ni+ Cu+ Zn+Na	B
1	0.19	0.43	0.43	0.15	0.21	8.13	9.54	17.91
2	0.18	0.42	0.45	0.14	0.19	8.10	9.48	17.89
3	0.19	0.41	0.42	0.13	0.23	8.12	9.50	17.90
4	0.19	0.41	0.41	0.14	0.20	8.13	9.48	17.88
5	0.15	0.45	0.46	0.15	0.21	8.13	9.55	17.92
6	0.20	0.44	0.43	0.16	0.21	8.14	9.58	17.91
7	0.17	0.43	0.41	0.16	0.22	8.10	9.49	17.93
8	0.18	0.44	0.44	0.17	0.23	8.15	9.61	17.89
9	0.21	0.46	0.45	0.13	0.24	8.16	9.65	17.88
10	0.17	0.47	0.42	0.15	0.21	8.13	9.55	17.91
均值	0.18	0.44	0.43	0.15	0.22	8.13	/	17.90
RSD/%	1.62	1.91	1.66	1.25	1.43	1.81	/	1.60
加标回收率/%	98.43	100.50	97.18	104.17	97.51	99.08	/	100.50

由表 6, ICP-MS 检测粒状多晶硅体金属杂质含量检测及硼含量, 检测数据稳定, 且加标回收率均在 10% 范围内。

4 结论

对多晶硅的检测中, 在 HF 挥硅处理后, 使用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 对颗粒硅中的体金属、硼等微量元素的含量进行测定, 通过加入 1ml 2.5g/L 甘露醇溶液抑制硼元素的损失。颗粒硅试样中体金属及硼等微量元素的检出限低, 加标回收率高, 相对标准偏差 (RSD) 小, 该方法准确快速, 易于操作。

参考文献

[1] 杨数. 太阳能光伏发电技术及其应用[J]. 科技创新

与应用, 2017, (第 6 期).

[2] 张鸣剑, 李润源, 代红云. 太阳能多晶硅制备新技术研发进展[J]. 新材料产业杂志, 2008, (第 6 期).

[3] 张妹玉 1, 张宁 1, 翁铭华 1, 陈朝 2, 3. 表面处理对低成本多晶硅太阳能电池性能的影响[J]. 半导体光电, 2014, (第 2 期).

[4] 葛小鹏. 硅铁合金中痕量硼的分光光度测定[J]. 冶金分析, 2001, (第 3 期).

[5] 孙明山. 检出限的分类与计算方法[J]. 现代化农业, 2012, (第 3 期).

作者简介: 董永鸽 (1992 年 3 月), 女, 汉族, 陕西省乾县, 本科, 中级职称, 研究 ICP-MS 检测粒状多晶硅中杂质元素。