

关于多晶硅生产原料三氯氢硅检测方法的综述

于生海 刘 翠 邓远红 李豪杰 罗永青 (新疆大全新能源股份有限公司, 新疆 石河子 832000)

摘 要: 三氯氢硅是多晶硅生产的一种基础原料, 有效的控制三氯氢硅的质量, 是提高多晶硅产品质量的关键。严格控制三氯氢硅的纯度, 降低其中的杂质含量, 就成为生产高品质半导体级和光伏级多晶硅产品的关键因素之一, 本文分别从三氯氢硅的组份分析、硼磷及金属杂质分析、碳杂质含量分析等三个方面重点介绍了三氯氢硅质量检测方法。

关键词: 三氯氢硅; 组份; 金属杂质; 硼磷杂质; 甲基硅烷; 总碳

0 引言

三氯氢硅用途十分广泛^[1-2], 是生产半导体级或光伏级多晶硅的主要原材料, 其纯度直接影响着多晶硅的品质质量, 其中所含有的微量硼磷及金属杂质元素对硅材料的电学性能和机械性能有着显著的影响, 碳杂质对硅材料的光电转换效率或者电子元器件的电学特性影响显著^[3-4]。使用有效的分析检测方法准确的检测出三氯氢硅组份含量、各种杂质的浓度, 为工艺控制提供指导依据, 成为工艺生产除杂的关键步骤。本文分别从三氯氢硅的组份分析、金属杂质分析、硼磷杂质分析、碳含量分析等四个方面重点介绍了三氯氢硅质量检测方法。

1 三氯氢硅组份的检测

三氯氢硅获取方式主要有两种:

一是在流化床反应器中, 工业硅粉与无水 HCl 反应, 生成三氯氢硅, 同时伴有二氯二氢硅、四氯化硅等副产物产生;

二是通过冷氢化技术, 用四氯化硅和硅粉、氢气, 在催化剂的作用下发生反应生成三氯氢硅, 此工艺同时也会伴有二氯二氢硅等副产物产生。

将合成的氯硅烷混合物通过精馏塔进一步提纯分离, 得到高纯三氯氢硅。在还原工序, 三氯氢硅的纯度对多晶硅外观质量和系统安起着决定性作用, 当三氯氢硅中二氯二氢硅含量过高时, 在还原炉内二氯二氢硅则会分解生成无定型硅, 影响还原产量及产品外观质量; 同时无定型硅还容易进入尾气管道, 造成管道堵塞, 危害设备及系统安全。而且二氯二氢硅沸点较低, 一旦暴露在空气中极易自燃, 高含量的二氯二氢硅容易造成系统火灾停产, 所以对三氯氢硅中各组分含量的准确分析极为重要。

目前三氯氢硅组份检测的常规检测方法主要为气相色谱检测方法, 一般使用配备 TCD 检测器的气相色谱, 采用面积归一法、内标法或外标法建立检测方法。

杨裴、范国强^[5]等人对三氯氢硅气相色谱分析条件进行了研究, 确定了三氯氢硅毛细管柱的色谱分析条件。他们采用确定的色谱分析条件进行方法的线性范围测定, 得到线性相关系数 $R=0.99993$, 进行了方法的平行性和重复性试验, 结果表明: 方法的平行性好, 重复性好, 三氯氢硅质量分数的相对标准偏差 (RSD) 小于 0.02%, 得到了准确、可靠, 能满足生产分析和质量检验要求的检测方法。

郑华荣、刘英杰等^[6]研究了利用气相色谱仪对三氯氢

硅中的氯硅烷进行了分析检测。他们小组采用配备热导池检测器 (TCD) 的 Agilent7890 气相色谱仪 (美国安捷伦科技), 选用不锈钢填充柱的色谱柱, (尺寸为 $8' \times 1/8"$, 固定液为 25%DC-550 (苯基甲基硅氧烷), 载体为 ChromsorbW-AW (DCMS) (80~100 目)), 结果表明: 选择程序升温能更好的将各种氯硅烷进行分离, 当载气流速为 20mL/min, 参比流速为 30mL/min 时, 方法的灵敏度最高; 利用标准物质以及同系物沸点规律对三氯氢硅中的氯硅烷进行了准确定性; 以四氯化硅为标准物质, 通过对相对校正因子的计算, 发现各种氯硅烷的相对校正因子都接近于 1; 用面积百分比法方便、准确、快速的对各种氯硅烷进行了定量分析, 定量相对标准偏差小于 3%。

方志青^[7]等提出了气相色谱法测定四氯化硅的纯度。采用 LD-SE-54 ($0.53\text{mm} \times 30\text{m}$, $1.2\mu\text{m}$) 石英毛细管色谱柱分离, 热导检测器检测, 面积归一化法定量。方法用于分析四氯化硅标准样品, 测定值与标准值的相对误差为 0.18%, 相对标准偏差 ($n=5$) 为 0.12%。

温红兵等人^[8]分别从取用方式、设备载气、环境因素、储存时间、操作条件、定量方法等方面讨论了三氯氢硅的分析方法, 对分析结果影响较大的因素, 有针对性地提出了应对解决方法, 确保了检测结果的准确性, 为准确分析三氯氢硅含量提供帮助。

采用配备 TCD 检测器的气相色谱, 利用毛细管柱或填充柱, 检测三氯氢硅组份含量的检测方法, 稳定、准确、可靠, 能够满足光伏级多晶硅生产用三氯氢硅的组份检测。

2 三氯氢硅硼磷及金属杂质的检测

工业硅粉中的硼、磷、铁、铝、钙、碳等杂质, 伴随着三氯氢硅合成工序的各种反应, 生成不同的化合物而进入到液体三氯氢硅中, 最终进入到多晶硅中。多晶硅中的金属杂质含量水平是影响最终太阳能电池光电转换效率的主要因素之一。多晶硅中存在的少量金属杂质会在硅禁带中引入了深能级, 成为光生少数载流子的复合中心, 减短了少子寿命, 从而严重影响太阳能电池的光电转换效率。所以, 在太阳能级多晶硅的生产过程中对其中的金属杂质含量要进行严格控制, 并需要使用高精度的痕量检测手段对杂质含量进行检测, 以便调照生产工艺, 保证产品质量。

由于三氯氢硅腐蚀性较大且极易挥发, 挥发后与水蒸气作用在玻璃器材上产生白色沉淀且难以清除, 对仪器灵敏度及使用寿命产生严重影响, 对其痕量杂质的制样和检

测存在一定的难度和困难。

褚连青、魏利洁等人^[9],采用 Varian725-ES 电感耦合等离子体发射光谱仪,使用高纯硝酸和氢氟酸溶解三氯氢硅制备样品,通过试验选择出仪器最佳工作条件,建立粗三氯氢硅中杂质的 ICP-AES 测定方法,方法的检出限、精密度、准确度都能满足要求。实现了三氯氢硅中钙、镁、铜、铁、铝、硼和磷等 7 种杂质元素的同时测定。

宗凤云^[16]等人,使用赛默飞世尔的 icap6000 设备,建立了三氯氢硅中硼、磷含量的电感耦合等离子体发射光谱检验方法。该方法中硼的标准样品加入回收率为 94.40%~100.80%,磷的标准样品加入回收率为 91.20%~93.60%,该方法操作简单,操作流程短,准确度高,可以满足生产需要。

陈黎明^[10]利用三氯氢硅挥发温度低的特点,室温下在洁净室内利用高纯氩气将三氯氢硅从挥发器中带走,从而将三氯氢硅主体分离,用硝酸和氢氟酸来溶解杂质,定容,用 HR-ICP-MS 测定。通过调节待测元素的分辨力,可以完全消除干扰离子,并具有灵敏度高,检出限低等优点,结果可靠,适用于三氯氢硅中痕量元素的快速测定。

刘帅峰^[11]等人研究发现,当氯硅烷原料的预处理相态为气相并以高纯氦气作载气通入高纯水中时,采用分光光度法检测氯硅烷中磷杂质质量含量的检测范围可达到 0.0003~0.03。

姜士兵^[12]研究了 ICP-MS 法测定高纯三氯氢硅中的磷元素含量。高纯三氯氢硅经水解后生成二氧化硅,经石墨熏蒸器在氢氟酸雾消解后用电子级硝酸定容检测,通过对磷元素的特性进行分析,选定了最优化的 ICP-MS 分析条件,仪器的检测限 0.08ng/g,回收率为 108%,标准曲线线性 $R=1.0000$,此方法适用于高纯三氯氢硅中痕量磷元素的测定。

目前,采用 ICP-AES 或 ICP-MS,通过高纯硝酸和氢氟酸对三氯氢硅样品进行溶解制样,能够满足光伏级多晶硅生产检测需求,但对于电子级多晶硅生产检测,需要进一步改进和优化检测方法。

3 三氯氢硅碳含量的检测

碳作为多晶硅材料中的主要杂质之一,其严重影响着产品的电学性能,使硅器件的击穿电压降低,对大功率可控硅器件危害很大,同时碳与氧共同作用,使杂质对材料和器件性能的影响复杂化,导致其使用寿命缩短,此外多晶硅中高浓度的碳会促进氧沉淀的形成,进一步会诱发位错、错等二次缺陷,这些缺陷会使硅器件漏电流增加,降低成品率^[13]。多晶硅作为半导体的原材料,多晶硅中的碳杂质含量必须严格控制,达到指标要求,生产中要做好各个环节的控制。

三氯氢硅(沸点: 33℃)是生产多晶硅的重要原料之一,其中所含的碳杂质是多晶硅产品中碳含量的主要来源。目前可知,三氯氢硅中的主要含碳杂质是甲基氯硅烷^[14],常见的甲基氯硅烷主要为一甲基二氯硅烷(沸点 41.9℃)、三甲基一氯硅烷(沸点: 57.7℃)、一甲基三氯硅烷(沸点:

66.4℃)、二甲基二氯硅烷(沸点: 70.5℃)四种,他们的化学性质极其活泼,沸点与氯硅烷接近,在精馏工序中较难分离去除。因此,要控制多晶硅中碳含量,必须严格控制三氯氢硅中甲基氯硅烷的浓度。三氯氢硅中四种甲基氯硅烷的分离具有相当的难度,一直是多晶硅生产的难点和技术关键,能够准确检测出各甲基硅烷的含量,成为控制三氯氢硅中碳含量的关键步骤。

俄罗斯标准采用傅里叶红外光谱仪测定^[15],其样品处理操作条件非常严格且复杂,容易对分析仪器及操作人员产生腐蚀和毒害,分析时间较长并且分析结果准确度不高。

刘英杰^[16]等将高纯三氯氢硅中的含碳物质在氢气还原炉内转化成甲烷,利用配备氢火焰离子化检测器的气相色谱仪进行测定,最后换算成总碳的含量。结果发现,高纯三氯氢硅中的甲基二氯硅烷、甲基三氯硅烷、二甲基二氯硅烷等可能的含碳物质在转化炉内均具有良好的转化率,转化率大于 85%。样品中含碳量的测定结果之间重复性好,精密度较高,相对标准偏差均小于 10%。方法简单、快捷,准确度高,能很好地满足高纯三氯氢硅样品中对含碳物质的质量控制要求,但对于精确分析各种甲基硅烷含量的需求将存在不足。

沈立俊^[17]等采用气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术,以 1,2-二氯乙烷为内标,用内标法对三氯氢硅(SiHCl_3)中的含碳杂质甲基二氯硅烷快速分离并进行了分析测定方法研究。

实验结果表明,甲基二氯硅烷含量在 0.1~0.00 μg/mL 范围内有良好的线性关系,相关系数 r 大于 0.9999。该方法重现性好,可用于多晶硅生产用三氯氢硅中含碳杂质甲基二氯硅烷的分析测定。

顾宗珍^[18]等利用氯硅烷醇解的性质,对氯硅烷样品进行醇解处理,生成对应的醇解副产物。运用氢火焰气相色谱仪对醇解副产物进行定性和定量分析,间接地对氯硅烷中甲基硅烷进行检测分析。

程远梅^[19]采用气相色谱质谱联用技术对三氯氢硅合成中的聚氯硅烷形态进行了解析,确认六氯二硅烷是主要聚氯硅烷,其次是六氯二硅氧烷和五氯二硅烷;通过间接测试的方法实现了甲基氯硅烷与三氯氢硅、四氯化硅在 HP-5ms 色谱柱上的完全分离;并对合成氯硅烷中甲基氯硅烷的形态进行了分析和确认,其主要甲基氯硅烷有甲基二氯硅烷、二甲基氯硅烷、甲基三氯硅烷。

时文翠^[20]等用气相色谱,以苯为内标物,采用内标法对甲基氯硅烷中(CH_3)₂SiCl₂、CH₃SiCl₃、(CH_3)₃SiCl、CH₃SiHCl₂进行定量分析,测定结果准确稳定,分析时间短,速度快。

杨红燕^[21]以 1,2-二氯乙烷为内标,采用气相色谱-质谱(GC-MS)联用仪用内标法对多晶硅生产用高纯三氯氢硅(SiHCl_3)中一甲基二氯硅烷、三甲基一氯硅烷、一甲基三氯硅烷及二甲基二氯硅烷 4 种杂质快速分离与测定。结果表明,4 种甲基氯硅烷经毛细管柱在 3min 之内实现较

好的分离,该方法重现性较好,可用于多晶硅生产用三氯氢硅中含碳杂质甲基氯硅烷的分析测定。

通过配有 FID 检测器的气相色谱,可以实现对三氯氢硅中总碳含量的检测,但无法实现对各甲基硅烷含量的准确测量,而通过 GC-MS 可以很好的实现三氯氢硅中各甲基硅烷含量的准确检测,为多晶硅生产工艺准确控制碳含量提供更有效的指导作用。

4 结论

多晶硅用三氯氢硅的检测方法经过多年改进和发展,日趋成熟和完善,对工艺生产的质量控制起到了重要的指导作用,在光伏级多晶硅生产过程中,起到了极大的作用,但目前的检测方法对于低含量杂质以及生产电子级多晶硅的三氯氢硅检测方面,存在着一定的缺陷和不足,无法满足电子级多晶硅的三氯氢硅检测需求,改进和提升高纯度三氯氢硅检测,指导电子级多晶硅工艺生产和质量控制,将是下一步检测方法改进和提升的主要任务。

参考文献:

- [1] 黄云龙,刘彤,王金福.气相缩合法合成苯基三氯硅烷[J]. 化学反应工程与工艺,2012,28(02):164-167.
- [2] 陈其国.多晶硅还原沉积优化研究[C]//中国光伏大会暨展览会、中国可再生能源学会、江苏省光伏产业协会,2010.
- [3] 刘培东,余思明,李立本等.硅中的氮氧复合物和碳氧复合物[J]. 半导体学报,1992(11):698-703.
- [4] 方昕,沈文忠.多晶硅中的氧碳行为及其对太阳电池转换效率的影响[J]. 物理学报,2011,60(8):789-800.
- [5] 杨裴,范国强,白莹等.三氯氢硅气相色谱分析条件研究[J]. 无机盐工业,2012,44(9):51.
- [6] 郑华荣,刘英杰,柯尊斌等.气相色谱法测定三氯氢硅中氯硅烷含量[J]. 现代冶金,2013(6):20-22.
- [7] 方志青,张明时,林野,等.气相色谱法测定四氯化硅的纯度[J]. 理化检验(化学分册),2011,47(5):528-529.
- [8] 温文兵,孙红艳,祁娜.影响气相色谱法分析三氯氢硅的因素讨论[J]. 中国氯碱,2014(1):31-32.
- [9] 褚连青,魏利洁.ICP-AES 法测定三氯氢硅中七种杂质[J]. 现代仪器,2009(5):54-55.
- [10] 陈黎明,太阳能级多晶硅用三氯氢硅中金属杂质的检测方法[J]. 上海计量测试,2017(25):48-49.
- [11] 刘帅峰,黄国强.氯硅烷中痕量磷杂质的检测方法及应用[J]. 化工进展,2018,37(1):406-413.
- [12] 姜士兵.ICP-MS 法测定高纯三氯氢硅中磷元素研究[J]. 中国检验检测,2018(1):9-11.
- [13] 尹敏,程远梅,童孟.多晶硅中碳杂质的来源及控制方法探讨[J]. 中国化工贸易,2014,6(25):151-152.
- [14] 邓丰,唐正林.多晶硅生产技术[M]. 北京:化学工业出版社,2009.
- [15] Abhilash P C, Jamil S, Singh N. Matrix solid-phase dispersion extraction versus solid-phase extraction in the analysis of combined residues of hexachlorocyclohexane isomers in plant matrices[J]. Journal of Chromatography A,2007,11(1-2):43-47.
- [16] 刘英杰,刘新军,郑华荣,柯尊斌.气相色谱法测定高纯三氯氢硅中的总碳含量[J]. 中国无机分析化学,2017,7(1):60-62.
- [17] 沈立俊,杨红燕,赵建为.气相色谱-质谱法测定三氯氢硅中甲基二氯硅烷的方法研究[J]. 湖南有色金属,2014,30(2):65-68.
- [18] 顾宗珍,董银利,潘姝言.一种氯硅烷中甲基氯硅烷含量检测方法探讨[J]. 工程技术(全文版),2016(5):301.
- [19] 程远梅,翁博丰,刘亚南,等.合成三氯氢硅中聚氯硅烷与甲基氯硅烷形态分析[J]. 化学通报,2014,77(3):274-277.
- [20] 时文翠,陈卫东,李爱民.甲基氯硅烷中 M2、M1、M3、MH 的气相色谱定量分析[J]. 有机硅材料,2000,14(3):22-24.
- [21] 杨红燕.气相色谱-质谱法同时测定高纯三氯氢硅中 4 种甲基氯硅烷的方法研究[J]. 分析仪器,2019,1(1):80-92.

(上接第 76 页)的优势,但是处理过程繁杂、成本高,无法对产品的安全性能做出有效保障以及评价。随着社会的不断发展,很多低成本且快捷简便的农药残留检测方法也横空出世。目前,关于农药快速检测技术与烟草融合的文獻资料很少,但是人们对其给予的关注度也在不断提升,我们有理由相信未来快速检测技术将会在烟草农药残留检测中得到广泛应用。

参考文献:

- [1] 罗俊霞,符建伟,李德瑜,等.微波处理-气相色谱法测定蒜薹中多种有机氯、拟除虫菊酯类农药残留[J]. 分析实验室,2008,27(z1):172-175.
- [2] CREWA, LONSDATED, BYRED N, et al. Ascreen-printed, amperometric biosensor array incorporated into a novel automsted system for the simul-taneous determination of organophosphate pesticides[J]. Biosens Bioelec-tron, 2011, 26(6):2847-2851.
- [3] WANG J J, CHEN D, YAN X, et al. Label-free immunosensor based on micromachined bulk acoustic resonator for the detection of trace pesti-cide residus[J]. Sensor Actual B-Chem, 2014, 190, 378-383.
- [4] 刘翠玲,隋淑霞,吴静珠,等.近红外光谱技术检测溶液中毒死蜱含量试验[J]. 农业机械学报,2009,40(1):129-131.
- [5] 刘文涵,张丹,等.激光拉曼光谱内标法测定红辣椒表面的农残甲基毒死蜱[J]. 光谱实验室,2012(4):2059-2062.
- [6] 翟晨.基于拉曼光谱的苹果中农药残留种类识别及浓度预测的研究[J]. 光谱学与光谱分析,2015(8):67-68.
- [7] 曾俊源,崔巧利,等.直接竞争酶联免疫吸附分析法测定桃氰戊菊酯的残留量[J]. 农药学报,2014,16(1):61-65.
- [8] 刘莹.有机磷农药的胶体金免疫层析快速检测试纸条的研制[D]. 上海:上海师范大学,2009.
- [9] 楼小华,高川川,朱文静,等.胶体金免疫层析法快速检测烟叶中三唑酮残留量[J]. 中国烟草学报,2016,29(1):8-14.