

气相色谱质谱分析三氯氢硅中的 甲基二氯氢硅

GCMS-057

摘要：三氯氢硅是生产多晶硅的原料，但其中的微量杂质会大大影响多晶硅的导电性能，从而影响太阳能电池的转换效率。本文建立了气相色谱质谱(GCMS)测定三氯氢硅中的杂质甲基二氯氢硅的方法。甲基二氯氢硅在1~100 ng/mL的范围内，相关系数大于0.997，且方法的重现性好，相对标准偏差小于3%。

关键词：多晶硅 三氯氢硅 甲基二氯氢硅

当电力、煤炭、石油等不可再生能源频频告急，能源问题日益成为制约国际社会经济发展的瓶颈时，越来越多的国家开始开发太阳能资源，寻求经济发展的新动力。当前，晶体硅材料(包括多晶硅和单晶硅)是最主要的光伏材料，其市场占有率在90%以上，而且在今后相当长的一段时期也依然是太阳能电池的主流材料。多晶硅具有半导体性质，其太阳能电池转换效率仅次于单晶硅，实验室最高转换效率高达18%左右，且成本低廉，是极为重要的优良半导体材料，逐渐在太阳能电池市场上占有主导地位。但微量的杂质会大大影响其导电性，因此对检测的灵敏度要求很高。

三氯氢硅是一种重要的高附加值原料，主要用作半导体工业中制造超纯多晶硅。其常用成熟的生产工艺主要为：氯气、氢气合成的氯化氢气体和干燥的硅粉经过三氯氢硅沸腾床反应器合成、加压精馏、冷凝分离提纯生产高纯度的三氯氢硅产品和四氯化硅副产品。高纯三氯氢硅中的主要含碳杂质是甲基二氯氢硅，可利用内标法来确定其含量。

本文采用内标法，建立了三氯氢硅中杂质甲基二氯氢硅的方法，并对生产工艺中制得的三氯氢硅中的杂质水平进行了检测。

实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器：岛津GCMS-QP2010 Plus；

试剂：三氯氢硅(色谱纯)、甲基二氯氢硅(色谱

纯)、1,2-二氯乙烷(色谱纯)

专用氟塑料取样瓶、手套箱；

1.2 分析条件

色谱柱：Rtx-VMS，30 m×0.25 mm×1.4 μm

进样口温度：180°C

柱温程序：32°C(5 min) 10°C/min 70°C(8 min)

恒线速度方式，柱流量0.76 mL/min

分流进样，分流比10:1

接口温度：200°C

离子源温度：200°C

溶剂切割时间：3.5 min

采集方式：SCAN，扫描范围：m/z 45~450；SIM模式时，扫描离子见下表：

开始时间 (min)	结束时间 (min)	m/z (Ch1)	m/z (Ch2)	m/z (Ch3)
3.80	6.50	113	115	99
6.51	10.00	62	64	49

1.3 样品制备

在干燥氮气通气的隔离室中，以三氯氢硅为溶剂，以逐级递减法配置甲基二氯氢硅浓度为1，5，10，50，100 μg/mL的标准溶液，内标物1,2-二氯乙烷以10 μg/mL的浓度添加。

在生产线上用专用取样瓶取得三氯氢硅产品，量取100 mL，添加1,2-二氯乙烷，使之浓度为10 μg/mL，混匀。

分析结果

2.1 保留时间与峰形

取10 μg/mL的甲基二氯氢硅标准溶液进样，得到如下选择离子总离子流图。

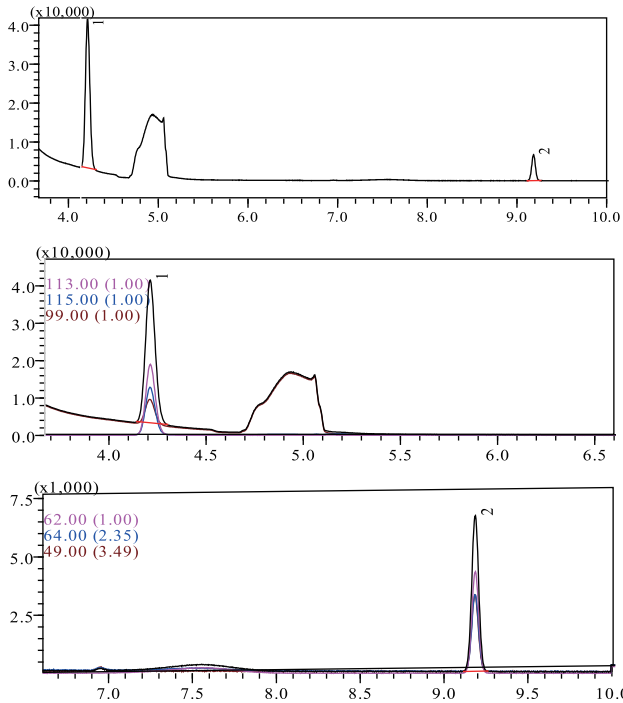
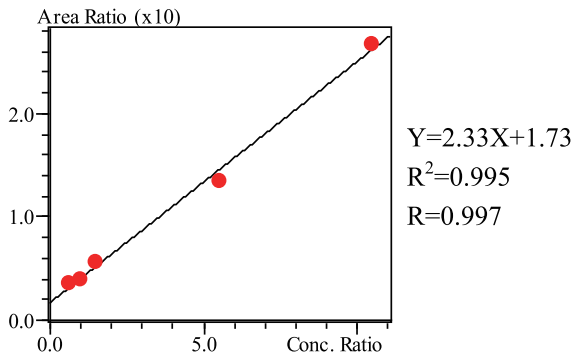


图1 标样选择离子总离子流图
(1.甲基二氯氢硅; 2.1,1,2-二氯乙烷)

2.2 标准曲线

以三氯氢硅为溶剂，配制浓度分别为1, 5, 10, 50和100 ng/mL的甲基二氯氢硅标准溶液，得到的标准曲线如下图所示。



2.3 重现性考察

取5 μg/mL甲基二氯氢硅的标准溶液重复进样六次，内标法定量，重现性结果如下表1所示。

表1 保留时间和定量结果重现性

	保留时间(min)	定量结果(μg/mL)
1	4.231	5.124
2	4.214	4.937
3	4.213	4.842
4	4.226	4.964
5	4.250	4.901
Average	4.227	4.954
RSD%	0.357	2.133

2.4 实际样品检测

客户生产线上取得的三氯氢硅样品，加内标后定量检测，定量结果见表2。

表2 样品定量结果

ID#	名称	保留时间(min)	浓度(μg/mL)
1	甲基二氯氢硅	4.210	9.38
2	1,2-二氯乙烷	9.180	10.00

讨论

建立了GCMS-QP2010 Plus检测多晶硅的原料三氯氢硅中杂质的方法。本方法具有灵敏度高、重现性好、线性范围宽等优点，适用于生产工艺中三氯氢硅中的含碳杂质检测。