

X 射线荧光粉末压片法测定多晶硅中杂质元素

XRF-040

摘要：本文参考 GB/T 14849.5-2014《工业硅化学分析方法 第 5 部分：元素含量的测定 X 射线荧光光谱法》，利用岛津 XRF-1800 波长色散型 X 射线荧光光谱仪，采用粉末压片制样方法，测定多晶硅中杂质元素含量。利用工业硅标准样品建立相应工作曲线，各杂质元素标准曲线线性良好，平行测定 10 次，各杂质组分分析精度良好。方法适用于多晶硅中铁、铝、钙、锰、镍、钛、铜、磷、镁、铬、钒、钴含量的测定，满足多晶硅生产对杂质成分的检测需求。

关键词：多晶硅 X 射线荧光光谱仪 粉末压片

多晶硅，是单质硅的一种形态，多晶硅具有半导体性质，是极为重要的优良半导体材料，但微量的杂质即可大大影响其导电性。

多晶硅是生产单晶硅的直接原料，是当代人工智能、自动控制、信息处理、光电转换等半导体器件的电子信息基础材料。高纯多晶硅是电子工业和太阳能光伏产业的基础原料，是电子产业和光伏产业主要原材料。

随着信息技术和太阳能产业的飞速发展，半导体集成电路和太阳能电池对多晶硅的需求快速增长，由于多晶硅需求量不断扩大，价格不断上扬的刺激

下，出现了多晶硅项目的投资热潮。

多晶硅主要成分硅元素的含量在 99% 以上，其余杂质为 Fe、Al、Ca，另外常含有 V、Ni、Cr、Ti、Mn、Cu、P、Mg、Co 等微量杂质元素，由于杂质含量较低，采用化学分析方法测定分析速度慢，化学试剂污染环境，无法满足生产需求；逐步被仪器分析所替代。X 射线荧光光谱法作为一种快速分析方法，具有操作简单，分析速度快等特点被广泛采用。本方法采用粉末压片 X 射线荧光光谱法分析多晶硅中杂质元素含量，能够得到相对准确的分析结果，可满足多晶硅生产对杂质元素含量控制的需求。

■ 实验部分

1.1 仪器与试剂

- X 射线荧光光谱仪：XRF-1800 型；
- 压片机：MP-50 型；
- 振动磨：ZHN-1B 型；
- 粘结剂：淀粉（分析纯）；
- 助磨剂：三乙醇胺（分析纯）。

1.2 分析条件

- X 荧光光谱仪条件：
- 光谱室温度：35±0.5℃
- 光谱室环境：真空



图 1 顺序型 X 射线荧光仪 XRF-1800

表 1 元素测定条件

元素	管电压	管电流	狭缝	晶体	检测器	PHA	背景	2θ	时间 s
Fe	40 kV	70 mA	Std	LiF	SC	20-90	1BG	57.54	30
Al	40 kV	70 mA	Std	PET	FPC	20-80	1BG	144.68	30
Ca	40 kV	70 mA	Std	LiF	FPC	25-75	1BG	113.14	30
Cu	40 kV	70 mA	Std	LiF	SC	20-80	1BG	45.10	30
Ni	40 kV	70 mA	Std	LiF	SC	20-80	1BG	55.10	30
Cr	40 kV	70 mA	Std	LiF	SC	25-75	1BG	136.69	30
Mn	40 kV	70 mA	Std	LiF	SC	16-85	1BG	62.97	30
Ti	40 kV	70 mA	Std	LiF	SC	20-85	1BG	86.14	30
Co	40 kV	70 mA	Std	LiF	SC	20-85	1BG	52.8	30
P	40 kV	70 mA	Std	Ge	FPC	15-75	1BG	141.16	30
V	40 kV	70 mA	Std	LiF	SC	25-80	1BG	76.94	30
Mg	40 kV	70 mA	Std	TAP	FPC	20-85	1BG	45.17	30

压片机条件：

压 力：30 吨

加压方式：持续加压

加压时间：30 秒

泄压方式：缓慢泄压

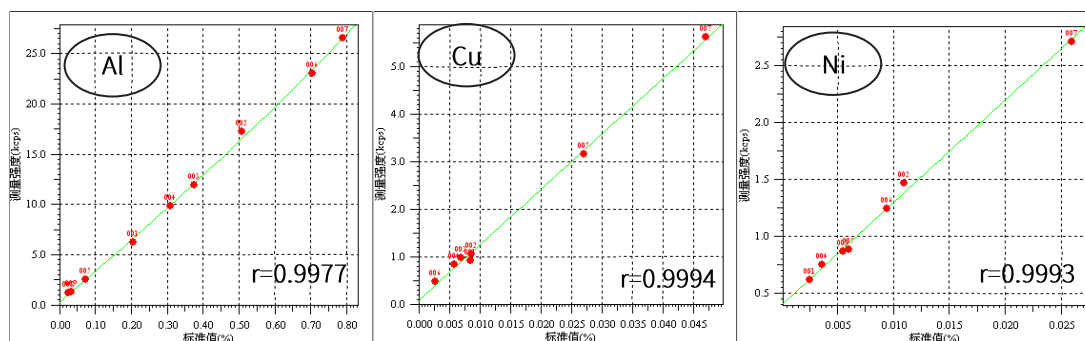
■ 样品前处理

将试样研磨至能够全部通过 200 目试样筛，称取试样 15.0±0.1 g，淀粉 3.0 克，加 3 滴三乙醇胺，于振动磨上研磨 100 秒，用尺寸：Φ40×34×4.5 mm 的 PVC 塑料压样环，使样品填满整个塑料环，按设定好的压片程序自动完成压片，取出制备好的样品，干燥器中保存待测。

■ 结果与讨论

3.1 工作曲线

按样品前处理方法制备所有工业硅标样，按照设定条件测定标准样品强度值，建立多晶硅样品的杂质元素标准工作曲线，部分元素曲线见下图 2。



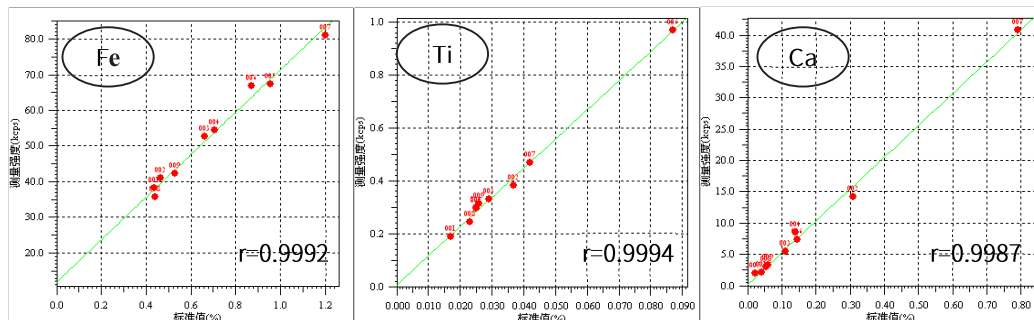


图 2 部分元素工作曲线

3.2 测试精度

同一样片按设置好的测定条件连续测定 10 次，对测试结果进行统计，分析精度良好，数据见表 2。

表 2 测试精度 (%)

元素	Fe	Al	Ca	Cu	Ni	Co	Mn	V	Ti	Mg
10 次平均值	0.155	0.071	0.065	0.0051	0.0087	0.0026	0.0037	0.021	0.027	0.012
极差	0.009	0.002	0.003	0.0007	0.0006	0.0003	0.0006	0.001	0.004	0.002
标准偏差	0.0025	0.0004	0.0007	0.0002	0.0002	0.0001	0.0002	0.0004	0.0012	0.0005
RSD(%)	1.6	0.58	1.07	3.7	1.98	3.19	5.61	1.82	4.32	4.5

3.3 准确度验证

选定工业硅标准样品 A 和 B，单独两次测试平均结果与标准值对比如下，分析误差满足国标要求 (国标最大再现性 $\leq 0.05\%$)，结果见表 3。

表 3 测试结果对比 (%)

		Fe	Al	Ca	Cu	Ni	Co	Mn	V	Ti	Mg
标样 A	标准值	0.073	0.084	0.079	0.0062	0.0076	0.0035	0.020	0.0041	0.018	0.036
	XRF 值	0.068	0.087	0.073	0.0058	0.0079	0.0032	0.016	0.0036	0.021	0.033
	差值	0.005	-0.003	-0.006	0.0004	-0.0003	0.0003	0.004	0.0005	-0.003	0.003
标样 B	标准值	0.173	0.098	0.043	0.046	0.0038	0.0045	0.0083	0.0045	0.009	0.042
	XRF 值	0.185	0.105	0.038	0.042	0.0044	0.004	0.0075	0.0051	0.011	0.048
	差值	-0.012	-0.007	0.005	0.004	-0.0006	0.0005	0.0008	-0.0006	-0.0022	-0.006

■ 结论

本文参考国标 GB/T 14849.5-2014，利用岛津 XRF-1800 波长色散 X 射线荧光光谱仪，建立了多晶硅主要杂质成分的分析方法。分析结果表明，元素的标准曲线线性良好，样品测定精度良好，验证准确度结果满足国标要求。利用此方法测定多晶硅样品，测定结果满足生产需求。

参考文献：

- 1、GB/T 14849.5-2014《工业硅化学分析方法 第 5 部分：元素含量的测定 X 射线荧光光谱法》

岛津应用云

