

光伏电池用硅材料表面金属杂质含量的电感耦合等离子体质谱测量方法 (GBT 29849-2013)

前言

本标准按照GB/T 1.1-2009给出的规则起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准由全国半导体设备和材料标准化技术委员会 (SAC/TC 203)提出并归口。

本标准起草单位: 信息产业专用材料质量监督检验中心、中国电子技术标准化研究院、江苏中能硅业科技发展有限公司、国家电子功能与辅助材料质量监督检验中心、天津市环欧半导体材料技术有限公司。

本标准主要起草人: 褚连青、王奕、徐静、王鑫、何秀坤、裴会川、冯亚彬、鲁文峰、张雪固。

1 范围

本标准规定了利用电感藕合等离子体质谱仪 (ICP-MS)测定光伏电池用硅材料表面痕量金属杂质含量的方法。

本标准适用于光伏电池用硅材料表面痕量金属杂质钠、镁、铝、钾、钙、钛、铬、铁、镍、铜、锌、铝含量的测定。各元素的测量范围见表1。

表 1 表面金属杂质含量测量范围

单位为纳克每克

| 元素名称 | 元素符号 | 测量范围 |
|------|------|---------------------------------------|
| 钠 | Na | $3 \times 10^{-2} \sim 2 \times 10^3$ |
| 镁 | Mg | $2 \times 10^{-2} \sim 2 \times 10^3$ |
| 铝 | Al | $2 \times 10^{-2} \sim 2 \times 10^3$ |
| 钾 | K | $2 \times 10^{-2} \sim 2 \times 10^3$ |
| 钙 | Ca | $4 \times 10^{-2} \sim 2 \times 10^3$ |
| 钛 | Ti | $1 \times 10^{-2} \sim 2 \times 10^3$ |
| 铬 | Cr | $1 \times 10^{-2} \sim 2 \times 10^3$ |
| 铁 | Fe | $4 \times 10^{-2} \sim 2 \times 10^3$ |
| 镍 | Ni | $1 \times 10^{-2} \sim 2 \times 10^3$ |
| 铜 | Cu | $3 \times 10^{-2} \sim 2 \times 10^3$ |
| 锌 | Zn | $2 \times 10^{-2} \sim 2 \times 10^3$ |
| 钼 | Mo | $1 \times 10^{-2} \sim 2 \times 10^3$ |

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件, 仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件, 其最新版本 (包括所有的修改单) 适用于本文件。

GB/T 25915.1-2010洁净室及相关受控环境第1部分: 空气洁净度等级

3 方法提要

将试样用硝酸、氢氟酸、过氧化氢和水的混合物浸提一定的时间,取出试样后,将浸提溶液加热蒸发至干,溶液中的硅以SiF₄的形式挥发。然后用硝酸溶液溶解残渣,用超纯水定容后利用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定溶液中待分析金属元素的含量。

4 干扰因素

4.1 实验室的洁净度、容器和仪器进样系统的洁净度、试剂和水的纯度以及操作过程等因素直接影响测量结果的准确度,应严格控制。

4.2 双原子离子、多原子离子、基体效应、背景噪声、元素间的干扰、交叉污染和仪器漂移等因素会影响测量结果。

4.3 由于硅材料表面金属杂质分布不均匀,样品的选择会影响产品表面金属杂质含量的评价结果,因此所取样品应具有代表性。

4.4 如果样品杂质含量高,可采用电感耦合等离子体原子发射光谱等方法进行测定,以免仪器被污染,影响仪器的检测限和精确度。

5 试剂

5.1 超纯水:电阻率大于18.2MΩ·cm,且每种金属杂质含量低于20ng/L。

5.2 硝酸:质量分数“%”,每种金属杂质含量均低于10ng/L。

5.3 氢氟酸:质量分数4800,每种金属杂质含量均低于10ng/L。

5.4 过氧化氢:质量分数3000,每种金属杂质含量均低于10ng/L。

5.5 标准贮存溶液:钠、镁、铝、钾、钙、钡、铬、铁、镍、铜、锌、钼、钨浓度均为1mg/mL,采用国内外可以量值溯源的有证标准物质。

5.6 硝酸溶液:硝酸(见5.2)和超纯水(见5.1)的体积比为V_{HNO3}:V_{H2O} 0-1:19。

5.7 浸提溶液:硝酸(见5.2)、氢氟酸(见5.3)、过氧化氢(见5.4)和超纯水(见5.1)的体积比为V_{HNO3}:V_{HF}:V_{H2O2}:V_{H2O} 1:1:1:50。

6 仪器和设备

6.1 电感耦合等离子体质谱仪。

6.2 分析天平:感量为0.01g。

6.3 通风橱。

6.4 器皿:所用器皿应由聚四氟乙烯(PTFE)或全氟烷氧基树脂(PFA)等耐氢氟酸腐蚀并可清洗的材料制成。

6.5 电热板。

7 环境条件

7.1 温度为18—25℃。

7.2 相对湿度应不大于65%。

7.3 洁净度应优于GB/T 25915.1-2010中所定义的6级洁净室要求。

8 试样准备

8.1 取样应在洁净室内进行, 从一批产品中选出一袋不少于5kg的样品用于取样, 并且假设分析出的表面金属含量代表该批样品。如果异地取样, 为避免样品在转移过程中被污染, 则应将样品密封后送至实验室。取样过程中应严格避免洁污。

8.2 为保证分析的一致性 & 实验室间分析数值的对比, 对于块状样品, 应确定一个标准重量或体积; 仲裁时, 应取6块试样, 每块尺寸约为3cm × 3cm × 3cm, 重量约为50g, 试样总重量约为300g, 6块试样中至少3块带有生长外表面。

9 试验步骤

9.1 试样量

称量一定量的试样 (如样品量允许, 宜称取50g左右), 准确至0.01g。

9.2 测定次数

独立地进行3次测定, 至少有一份试样带有生长外表面, 取3次测量结果的算术平均值。

9.3 空白试验

随同试样做空白试验。

9.4 标准溶液的配制

9.4.1 混合元素标准溶液的配制

将钠、镁、铝、钾、钙、钡、铬、铁、镍、铜、锌、钼的标准贮存溶液 (见5.5), 逐级稀释 (稀释过程中保持合适的酸度), 配制成混合元素标准溶液, 各元素浓度为1 μg/mL。

9.4.2 标准系列工作溶液的配制

在5个洁净的100mL容量瓶中, 分别加入0 μL, 20 μL, 50 μL, 100 μL, 200 μL混合元素标准溶液 (见9.4.1), 再分别加入40mL硝酸溶液 (见5.6), 用超纯水 (见5.1) 定容。此标准系列溶液中钠、镁、铝、钙、钡、铬、铁、镍、铜、锌、钼的浓度分别为0 μg/L, 0.20 μg/L, 0.50 μg/L, 1.0 μg/L, 2.0 μg/L。

所配制的标准系列工作溶液浓度值应尽量与样品溶液中待测元素的浓度值接近。

9.4.3 钼标准溶液的配制

移取100 μL钼标准贮存溶液 (见5.5), 置于100mL容量瓶中, 加入40mL硝酸溶液 (见5.6), 用超纯水 (见5.1) 稀释至刻度, 摇匀, 此标准溶液浓度为1 μg/mL。

9.4.4 钡标准工作溶液的配制

移取200 μL钡标准溶液 (见9.4.3) 于100mL容量瓶中, 加入40mL硝酸溶液 (见5.6), 用超纯水 (见5.1) 稀释至刻度, 摇匀, 此标准工作溶液浓度为2 μg/L。

9.5 样品溶液的制备

将试样置于一具有适当容积的、洁净的敞口容器中, 加入适量浸提溶液 (见5.7) 并使试样完全浸入浸提溶液 (见5.7), 盖上表面皿, 于70 °C的电热板上恒温加热60min, 室温冷却后用夹子取出试样, 再用超纯水 (见5.1) 淋洗试样表面, 淋洗液收集至敞口容器中。将装有浸提溶液的敞口容器在150 °C的电热板上加热至干。取下敞口容器, 盖上表面皿, 室温冷却后, 加入4mL硝酸溶液 (见5.6), 充分摇动, 使残渣完全溶解。将溶液转移至100mL容量瓶中, 用超纯水 (见5.1) 定容, 摇匀, 备ICP-MS测定。

9.6 仪器分析

9.6.1 仪器准备

测试前电感耦合等离子体质谱仪需要设定适当的工作条件, 并进行调谐, 以达到最佳测试条件。

9.6.2 同位素的选择

样品中各待分析元素和内标元素同位素的选择应按表2进行。

表 2 同位素选择汇总表

| 待测金属元素 | | | | 内标元素* | |
|--------|------------------|------|------------------|-------|-----|
| 元素名称 | 同位素 | 元素名称 | 同位素 | 元素名称 | 同位素 |
| 钠 | ²³ Na | 铬 | ⁵³ Cr | 钇 | 89Y |
| 镁 | ²⁴ Mg | 铁 | ⁵⁶ Fe | | |
| 铝 | ²⁷ Al | 镍 | ⁶⁰ Ni | | |
| 钾 | ³⁹ K | 铜 | ⁶³ Cu | | |
| 钙 | ⁴⁰ Ca | 锌 | ⁶⁶ Zn | | |
| 钛 | ⁴⁸ Ti | 钼 | ⁹⁸ Mo | | |

* 除钇外, 还可以选择其他元素作为内标。

9.6.3 分析

将空白溶液、样品溶液 (见9.5) 和标准系列工作溶液 (见9.4.2) 分别在电感耦合等离子体质谱仪上进行分析, 以钇标准工作溶液为内标, 用内标法校正。以标准系列工作溶液中各元素信号与内标元素信号的比值为纵坐标, 以标准系列工作溶液中各元素的浓度为横坐标做校正曲线, 仪器自动给出空白溶液和样品溶液 (见9.5) 中各待测元素的质量浓度。根据实际情况也可采用其他方法进行定量分析。

10 结果处理

按式 (1) 计算样品中各金属杂质的质量分数:

$$w_x = \frac{(c_2 - c_1) \times V}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- w_x —— 分别为样品中钠、镁、铝、钾、钙、钛、铬、铁、镍、铜、锌、钼的质量分数, 单位为纳克每克 (ng/g);
- c_2 —— 样品溶液中待测元素的浓度, 单位为纳克每毫升 (ng/mL);
- c_1 —— 空白溶液中待测元素的浓度, 单位为纳克每毫升 (ng/mL);
- V —— 样品溶液的体积, 单位为毫升 (mL);
- m —— 试样的质量, 单位为克 (g)。

11 精密度

在重复性条件下获得两次独立的测试结果, 在以下给出的平均值范围内, 这两个测量结果的绝对差值不超过重复性限 (r), 超过重复性限 (r) 的情况不超过5%, 重复性限 (r) 按表3数据采用线性内插法求得。

表 3 重复性限

单位为纳克每克

| 样品序号 | 1# | 2# | 3# |
|----------|------|------|-----|
| w_{Na} | 0.15 | 1.1 | 11 |
| r_{Na} | 0.06 | 0.4 | 1.5 |
| w_{Mg} | 0.25 | 1.2 | 16 |
| r_{Mg} | 0.09 | 0.4 | 1.8 |
| w_{Al} | 0.20 | 0.70 | 14 |
| r_{Al} | 0.09 | 0.21 | 12 |
| w_K | 0.11 | 1.0 | 9.2 |
| r_K | 0.07 | 0.39 | 1.2 |
| w_{Ca} | 0.26 | 3.2 | 35 |
| r_{Ca} | 0.09 | 0.86 | 4.1 |
| w_{Ti} | 0.06 | 0.58 | 9.8 |
| r_{Ti} | 0.04 | 0.10 | 1.2 |
| w_{Cr} | 0.08 | 0.65 | 8.4 |
| r_{Cr} | 0.04 | 0.12 | 1.0 |
| w_{Fe} | 0.18 | 2.2 | 28 |
| r_{Fe} | 0.08 | 0.80 | 3.2 |
| w_{Ni} | 0.10 | 0.82 | 9.6 |
| r_{Ni} | 0.05 | 0.21 | 1.5 |
| w_{Cu} | 0.11 | 1.5 | 9.5 |
| r_{Cu} | 0.06 | 0.38 | 2.3 |
| w_{Zn} | 0.21 | 1.0 | 18 |
| r_{Zn} | 0.12 | 0.35 | 3.2 |
| w_{Mo} | 0.09 | 0.72 | 8.6 |
| r_{Mo} | 0.04 | 0.10 | 0.8 |

注: 重复性限(r)为 $2.80S_r$, S_r 为重复性标准差, w 为元素的质量分数。

12 质量保证与控制

检验时, 应用控制样品对过程进行校核。当过程失效时应找出原因, 纠正错误后, 重新进行校核。

13 报告

报告至少应包含以下内容:

- a) 送样单位和送样日期;
- b) 样品名称、规格和编号;
- c) 样品状态描述;

d)样品存放及运输情况；

e)仪器型号；

f)测量环境；

g) 测量结果；

h) 操作者、测量日期、测量单位。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/69007.html>