

# 电子特气六氯乙硅烷产品金属杂质检测方法

万焱<sup>1,2,3</sup>, 肖劲<sup>1,4</sup>, 严大洲<sup>2,3</sup>, 张园园<sup>3</sup>, 仲奇凡<sup>1,4</sup>, 刘芳洋<sup>1</sup>

- (1. 中南大学 冶金与环境学院, 湖南 长沙, 410083;
2. 中国恩菲工程技术有限公司, 北京, 100038;
3. 多晶硅材料制备技术国家工程实验室, 河南 洛阳, 471023;
4. 难冶有色金属资源高效利用国家工程实验室, 湖南 长沙, 410083)

**摘要:** 六氯乙硅烷作为高品质氮化硅和氧化硅薄膜的硅源前驱体, 主要用于DRAM和NAND Flash存储器的制造以及特征尺寸28 nm以下逻辑芯片的制备, 在半导体制造中已被广泛应用。目前国内采用六氯乙硅烷生产技术已制备集成电路, 但其十亿分之一量级的超痕量金属杂质检测是国内的检测技术瓶颈, 也是国外技术封锁的项目之一。为此, 研究六氯乙硅烷的水解过程产生的微颗粒吸附固化金属杂质的机理, 采用氢氟酸消解产生的SiF<sub>4</sub>的强挥发性, 以消除硅基效应导致的基体干扰。在此基础上, 建立六氯乙硅烷中Li, Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As和Pb共18种金属杂质的电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)检测方法, 并确定质谱激发模式和最优仪器参数。研究表明: 采用这种消解方法可以获得较好的检测效果: 标准曲线线性相关系数大于0.999, 各元素检出限低于0.10 ng/g, 加标回收率为80%~110%, 方法精密度小于10%。对比酸雾消解法和直接消解法对硅基体的消解效果, 发现酸雾消解法作为样品前处理方式更加安全、洁净、准确和高效。精密度和准确度符合超痕量杂质检测方法的规定, 再现性满足用户要求, 适用于六氯乙硅烷中金属杂质的检测, 其他高纯度氯硅烷的杂质测试亦可参照使用。

**关键词:** 六氯乙硅烷; ICP-MS; 金属杂质; 酸雾消解

中图分类号: TQ129

文献标志码: A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)

文章编号: 1672-7207(2020)12-3341-08



## Detection method of metal impurities in electronic hexachlorodisilane products

WAN Ye<sup>1,2,3</sup>, XIAO Jin<sup>1,4</sup>, YAN Dazhou<sup>2,3</sup>, ZHANG Yuanyuan<sup>3</sup>, ZHONG Qifan<sup>1,4</sup>, LIU Fangyang<sup>1</sup>

- (1. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China;
2. China ENFI Engineering Co. Ltd., Beijing 100038, China;
3. National Engineering Laboratory of Polysilicon Materials Manufacturing Technology, Luoyang 471023, China;
4. National Engineering Laboratory of Efficient Utilization of Refractory Nonferrous Metal Resources, Central South University, Changsha 410083, China)

收稿日期: 2020-06-16; 修回日期: 2020-08-20

基金项目(Foundation item): 河南省重大科技专项(181200212700) (Project(181200212700) supported by Major Science and Technology Program of Henan Province)

通信作者: 万焱, 博士, 教授级高级工程师, 从事电子信息材料和有色金属冶金研究; E-mail: wanye821015@126.com

**Abstract:** Hexachlorodisilane was widely used as an appropriate precursor of fabricating high quality silicon nitride and silicon oxide thin films for DRAM, NAND Flash memory and logic chips at 28 nm technology node and below. At present, the breakthrough of hexachlorodisilane production for integrated circuit has been achieved in China. However, the detection method of trace metal impurities with parts per billion(ppb) level was still one of the key technical blockade projects. In this work, the adsorption and solidification mechanism of metal impurities with the particles formed in the hydrolysis of hexachlorodisilane were studied. The strong volatilization of  $\text{SiF}_4$  produced by hydrofluoric acid digestion eliminates the matrix interference caused by silicon-based effect. 18 metal impurities in hexachlorodisilane such as Li, Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As and Pb were detected by the inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS) based on the present method. The mass spectrometry excitation mode and optimal instrument parameters were also determined. The acid mist digestion technique was proved to be a safer, cleaner, more accurate and efficient pre-treatment method compared with direct digestion method. The optimal detection results show that the linear correlation coefficient of the standard curve is larger than 0.999 and the detection limit of each element is lower than 0.10 ng/g. The recovery rate of the standard addition ranges from 80% to 110%, and the relative standard deviation is less than 10%. The precision and accuracy of the method can meet the detection and reproducibility requirements of trace metal impurities. Accordingly, it should be suitable for the detection of metal impurities for hexachlorodisilane and other high purity chlorosilanes.

**Key words:** hexachlorodisilane; ICP-MS; metal impurities; acid mist digestion

电子特气作为电子信息产业的基础原材料,是支撑电子信息集成电路产业迈入国际先进水平的重要基础。半导体行业的蓬勃发展推动了电子气体行业快速增长,中美贸易战的持续升级加快了其国产化的进程。《国家中长期科学技术发展规划纲要(2006—2020年)》、《中国制造 2025》的发布,更是激发了国内实力雄厚企业和科研院校的研发及产业化热情。六氯乙硅烷产品作为一种性能稳定、挥发性低和湿度敏感的电子特气产品,主要用于 DRAM 和 NAND Flash 存储器的制造以及特征尺寸 28 nm 以下逻辑芯片的制备工艺,国际上英特尔、三星、台积电和海力士和光美,国内长江存储、华虹、中芯国际和合肥长鑫对六氯乙硅烷均有需求。中国正加快集成电路用基础原材料的国产化进程,目前国内已有 2~3 家企业攻克六氯乙硅烷产品的生产技术,但其测试方法与国外相比有一定差距。六氯乙硅烷的产品质量通过组分含量和金属杂质 2 类指标进行评价,其中组分测定在国内有着成熟的色谱分析技术。但是作为常态下为液态且具有挥发性和腐蚀性的硅基化工产品,单项金属杂质质量分数低至十亿分之一,其超痕量金属杂质的测定为目前国内的检测瓶颈,也是国外技术封锁的项目之一。痕量杂质的测试手段有中子活化法(AAS)<sup>[1]</sup>、X 射线荧光分析法(XRF)<sup>[2]</sup>、

火焰原子吸收光谱法(AAS)、直流辉光放电质谱法<sup>[3]</sup>、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)。其中 ICP-MS 分析法具有谱图简单、检出限低、线性范围宽和样品通量大的特点,能够较准确、快速进行检测,适合六氯硅烷产品杂质种类多且含量低的特点,也是日本、美国 and 韩国等国家特气制造商普遍选用的方法。ICP-MS 法测试的难点是如何有效提取易挥发的六氯乙硅烷中的金属杂质,并规避高含量硅基体的影响。质谱分析常用消解的方法解决复杂基体影响,消解在技术手段上可分为直接消解、高压消解、微波消解<sup>[4]</sup>等,其中,高压消解和微波消解在绝对密闭的状态下进行,消解反应生成的极微量氢气会造成安全隐患。本文通过研究六氯乙硅烷水解反应及特性提出了酸雾消解法,建立电子特气六氯乙硅烷产品金属杂质检测方法。

## 1 实验材料及过程

### 1.1 试剂和材料

高纯度的试剂和材料是本方法准确度的基础保证,实验均在洁净度在千级<sup>[5]</sup>及以下且配备通风

橱的实验室完成, 器皿使用全氟烷氧基树脂(PFA)坩埚和热导性能高的铂金坩埚。使用的试剂有电阻率大于18.2 MΩ·cm、单项金属杂质质量浓度低于10 ng/L的超纯水, 单项金属杂质均低于10 ng/L的超纯硝酸和氢氟酸。质量浓度为1 g/L的标准存储溶液, 标准溶液至少包含Li, Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As和Pb元素。

1.2 仪器及参数优化

研究使用的仪器为Agilent 型号为7700的电感耦合等离子体质谱仪, 最佳仪器参数设置见表1。

表1 质谱操作条件

Table 1 Operating conditions for the ICP-MS

| 优化设置参数                         | 正常模式  | 冷模式  |
|--------------------------------|-------|------|
| 等离子体射频功率/W                     | 1 500 | 650  |
| 透镜电压/V                         | 10.0  | 8.0  |
| 雾化室温度/°C                       | 2     | 2    |
| 采样深度/mm                        | 0.8   | 0.8  |
| 雾化器流量/(L·min <sup>-1</sup> )   | 0.9   | 0.7  |
| 蠕动泵提升量/(mL·min <sup>-1</sup> ) | 1.5   | 1.5  |
| 载气流量/(L·min <sup>-1</sup> )    | 0.75  | 0.85 |
| 辅助气流量/(L·min <sup>-1</sup> )   | 0.25  | 0.75 |

使用质量浓度为1 g/L的<sup>7</sup>Li, <sup>89</sup>Tl和<sup>205</sup>Y标准溶液在表1给出的操作条件下, 对设备灵敏度及稳定性进行调谐进程200次, 3种低、中和高质荷比元素在10%和50%半峰宽处的分辨率如图1所示。

表2所示为仪器参数可行性评价。由表2可见: 3种元素的打点计数值(CPS)远高于基准值, 方法精密度(RSD)低于5%<sup>[6]</sup>, 半峰宽低于0.6, 表明高、中和低3种质荷比均灵敏度高、稳定性好、相互干扰小, 该参数评价为较优仪器参数。

1.3 反应机理

六氯乙硅烷在常温常压下为无色透明、易挥发、易水解和腐蚀性强的氯硅烷液体, 微量泄漏可造成皮肤灼伤和眼损伤, 其含硅基体、易挥发、腐蚀性以及高纯特性, 决定了其测试的难度, 其中有效消除硅基影响是样品制备的关键。

通过研究六氯乙硅烷水解过程<sup>[7]</sup>和Si—Si键解离<sup>[8]</sup>, 提出了先水解再消解<sup>[9]</sup>的思路。首先, 利用六氯乙硅烷易水解的特点, 将其与少量水反应, 打破Si—Cl键, 消除其易挥发特性; 然后, 继续反应生成硅烷醇, 吸附固化未反应六氯乙硅烷中的金属杂质; 最后, 利用HF可与Si—OH反应的特点, 从而实现硅基消除的目的, 该过程产生的

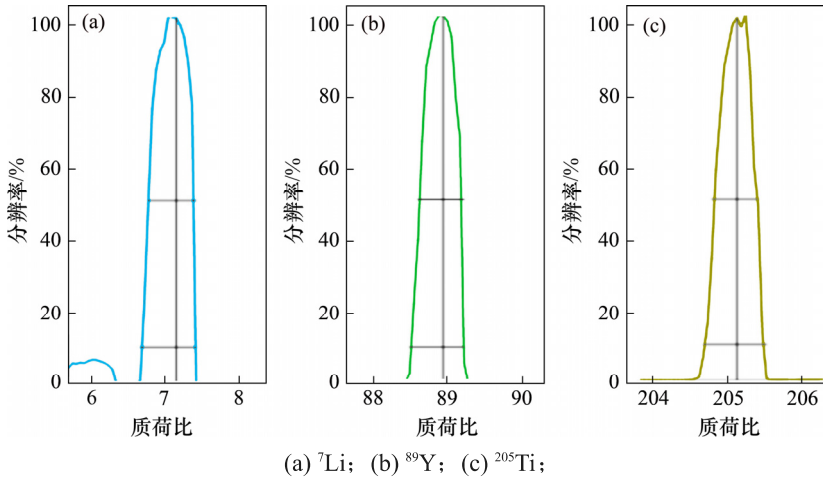


图1 典型质荷比轴的分辨率

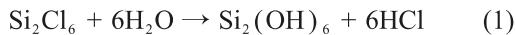
Fig. 1 Resolution of typical mass-to-charge ratio

表2 仪器参数可行性评价

Table 2 Feasibility evaluation of instrument parameters

| 元素 | 质荷比 | 基准打点数/个 | 实际打点数/个 | 精密度/% | 50%半峰宽 | 10%半峰宽 |
|----|-----|---------|---------|-------|--------|--------|
| Li | 7   | 4 000   | 13 430  | 3.77  | 0.60   | 0.70   |
| Y  | 89  | 1 600   | 29 419  | 2.89  | 0.55   | 0.65   |
| Tl | 205 | 5 000   | 11 890  | 3.16  | 0.56   | 0.67   |

反应见式(1)~(2):



#### 1.4 样品制备

量取 5~10 mL 具有代表性的六氯乙硅烷液体样品, 向 PFA 坩埚中加入 2~3 滴超纯水或其他络合剂与六氯乙硅烷反应, 生成疏松的氧化硅颗粒, 在 30~40 °C 下将六氯乙硅烷挥发至干。使用热的氢氟酸熏蒸酸雾或氢氟酸原酸反应消解掉氧化硅, 杂质固定吸附在坩埚壁底, 使用体积分数为 2% 稀硝酸溶液清洗收集杂质, 定容至 5~10 mL 测试。

## 2 干扰因素分析及条件优化

### 2.1 谱线干扰及校正

质谱分析中, 近质荷比干扰为最大的干扰因素, 选择合适的质谱谱线和激发模式是保证 ICP-MS 分析准确度和精密度的重要前提, ICP-MS 存在的干扰有以下几种。

1) 背景干扰。Agilent 7700 型 ICP-MS 使用氩气做载气, 按照 GB/T 4842—2017 氩的国家标准, 最高等级的氩仅为 99.999 9%, 含有百万分之一级质量分数的 H, O, C 和 N 等气体杂质, 这些杂质会与消解、定容采用的 HF 和 HNO<sub>3</sub> 在等离子体环境中形成 ArO<sup>+</sup>, ArH<sup>+</sup>, CO<sup>+</sup>, N<sub>2</sub><sup>+</sup> 和 ArCl<sup>+</sup> 等离子, 干扰被测元素的谱线。

2) 同量异位素<sup>[10-11]</sup>干扰。ICP-MS 主要是依据质量数进行分离检测, 质量数相同的同量异位素会产生相互干扰, 如 <sup>50</sup>Ti 和 <sup>50</sup>Cr, 从而影响数据准确性。

3) 金属离子干扰。金属离子形成的衍生物会对被测元素产生干扰, 如 <sup>60</sup>Ni 与 CaO, NaCl, <sup>63</sup>Cu, TiO 和 NaAr 等。

4) 双电荷离子的干扰。Ar 的第一电离能是 15.76 eV, 当某个元素的第二电离能低于 15.76 eV (例如 Mg 和 Ca 第二电离能分别是 15.04 eV 和 11.87 eV) 时, 它很容易失去 2 个电子成为双电荷离子, 干扰单荷质量与其相等的元素, 如 <sup>46</sup>Ti<sup>2+</sup> 对 <sup>23</sup>Na, <sup>54</sup>Fe<sup>2+</sup> 对 <sup>27</sup>Al。

上述 4 种干扰因素可通过一定的技术措施进行规避, 其中背景干扰和同量异位素的干扰可通过

优化仪器设置<sup>[12]</sup>来规避, 主要包括碰撞反应池<sup>[13]</sup>或冷等离子体激发模式的选取、元素质量数和谱线的选择, 最终形成的优化参数见表 3。

表 3 谱线干扰因素和模式的选择

Table 3 Mass line interference factors and excitation mode selection

| 元素 | 质荷比 | 干扰因素                                | 激发模式 |
|----|-----|-------------------------------------|------|
| Li | 7   | —                                   | 冷模式  |
| Na | 23  | Ti <sup>2+</sup>                    | 冷模式  |
| Mg | 24  | Ca <sup>2+</sup>                    | 冷模式  |
| Al | 27  | CN, Fe <sup>2+</sup>                | 冷模式  |
| K  | 39  | Ar                                  | 冷模式  |
| Ca | 44  | —                                   | 冷模式  |
| Ti | 48  | ArC                                 | 正常模式 |
| V  | 51  | ArNH                                | 正常模式 |
| Cr | 52  | ClOH, ArO, ArN                      | 冷模式  |
| Mn | 55  |                                     | 冷模式  |
| Fe | 56  |                                     | 冷模式  |
| Co | 59  | CaO, ArOH                           | 冷模式  |
| Ni | 60  | CaO, NaCl, SiO <sub>2</sub>         | 正常模式 |
| Cu | 63  | TiO, NaAr                           | 正常模式 |
| Zn | 66  | TiO, ArMg, Ba <sup>2+</sup>         | 正常模式 |
| Ga | 69  | ClO <sub>2</sub> , Ba <sup>2+</sup> | 正常模式 |
| As | 75  | ArCl, CaO <sub>2</sub>              | 正常模式 |
| Pb | 208 | 无                                   | 正常模式 |

金属离子和双电荷的干扰可通过仪器调谐获得最优参数, 使用 1×10<sup>3</sup> mg/L 的双电荷、氧化物标准物质进行校正, 调谐结果为 70/140(Ce<sup>2+</sup>/Ce 双电荷)精密度的小于 3%, 156/140(CeO<sup>2+</sup>/Ce 氧化物)精密度的小于 1.5%, 仪器稳定性良好。

### 2.2 基体的干扰及规避

六氯乙硅烷含硅和氯 2 种基体, 氯极易挥发因而易除去, 硅基的消除较为困难<sup>[14]</sup>。ICP-MS 测定高纯物质的基体干扰非常严重, 而 ICP-MS 测试中基体效应对方法的准确性和稳定性会造成极大影响, 尤其是电子特气六氯乙硅烷杂质质量分数不到十亿分之一, 硅基体影响不解决, 该方法无法实现。在传统的质谱理论中, 弥补基体效应的措施有内标法、标准加入法和基体匹配法, 但六氯乙硅烷为易挥发液态, 无法找到匹配的基体。基于此, 使用酸雾消解法进行硅基消除, 即利用超纯氢氟酸蒸汽, 将硅基体随酸溶解形成氟化硅挥发掉, 从而在坩埚内壁富集金属杂质进行测试

分析。

采用直接消解法和酸雾消解法 2 种方式进行对比实验。直接消解法即直接向挥发后的六氯乙硅烷中加氢氟酸加热溶解<sup>[15]</sup>, 酸雾消解法即在密闭的容器中用 120 °C 左右的热酸雾来消解硅基体, 酸雾消解法示意图见图 2, 即使用带有盖子的热导下较好的石墨熏蒸器作为密闭容器, 将装有氢氟酸的铂金坩埚置于容器中央, 通过加热形成的酸蒸汽, 消解硅基体。

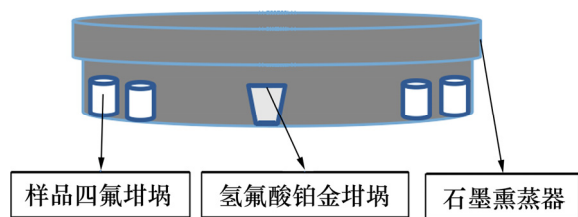


图 2 酸雾消解法示意图

Fig. 2 Schematic of acid mist digestion

图 3 所示为直接消解法与酸雾消解法结果对比。由图 3 可见: 直接消解法的测试结果普遍偏高, 有 50% 以上的正偏差。尤其是 Na, Mg, Al, K 和 Ca 等碱金属以及 Fe, Cr 和 Ni 元素偏高明显, 原因有 3 个方面:

- 1) 直接消解法反应时间短, 基体消解不彻底;
- 2) 直接消解受环境干扰影响较大, 自然界中碱金属及普遍存在的重金属 Cr, Fe 和 Ni 对样品造成一定程度的玷污;
- 3) 为使反应充分, 加入过量的氢氟酸导致挥发干燥过程长, 增加被污染概率。

酸雾消解法在气氛中反应完全、均匀,

相对密闭的石墨熏蒸器中酸气产生的微正压有效地避免了环境因素的干扰, 且酸液体不加入样品坩埚中, 无需挥发干燥, 大大提高了测试效率。因此, 采用酸雾消解法可更好地消除六氯乙硅烷硅基体干扰。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 标准工作曲线

按照元素的浓度范围, 制作标准曲线, 具体线性回归方程及相关系数<sup>[16]</sup>如表 4 所示。由表 4 可见: 各待测元素内线性关系良好, 线性相关系数均不低于 0.999, 符合标准曲线线性要求。

#### 3.2 检出限的确定

制作 11 个全流程空白样品, 分别进行测试, 使用测试所得结果求取方法的检出限。假设  $t$  检验检验法的置信度为 99%, 方法检出限( $D$ )计算式为

$$D = S \times t(n-1, 0.99) \quad (4)$$

式中:  $S$  为测量结果的标准偏差;  $n$  为样品个数;  $n-1$  为自由度; 0.99 为置信度。若  $n=11$ , 则自由度为 10, 查  $t$  值表得  $t(10, 0.99)=3.169$ , 各元素的检出限计算值见表 5。由表 5 可见: 所选样品 Li, V, As, Ga, Co 和 Pb 等金属的检出限接近仪器检出限, 处于未检出(ND)状态, 未列入数据统计。Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu 和 Zn 元素的检出限范围为 0.01~0.08 ng/g, 均低于 0.10 ng/g。文献[17]对于低于 1 ng/g 质谱分析检出限未作规定, 国内关于含氯硅烷类测试方法标

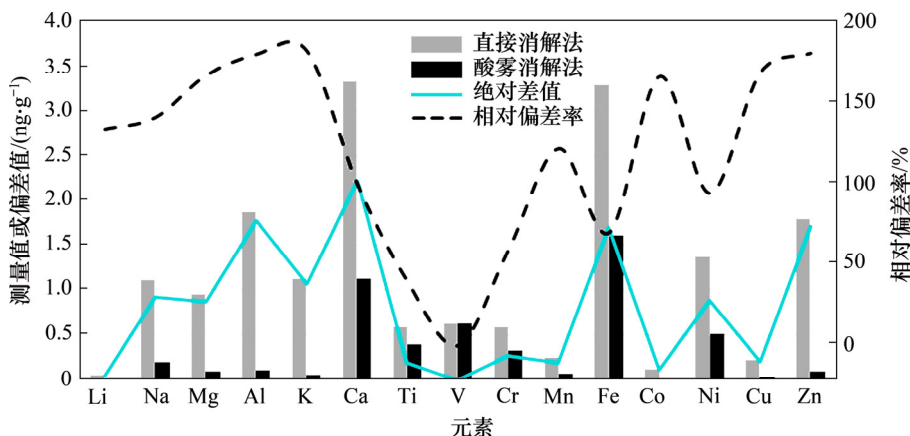


图 3 直接消解法与酸雾消解法结果对比图

Fig. 3 Comparison of direct digestion and acid mist digestion

表4 标准曲线回归方程及线性相关系数

Table 4 Regression equation and linear correlation coefficient of standard curve

| 元素 | 回归方程                   | 相关系数    | 元素 | 回归方程                  | 相关系数    |
|----|------------------------|---------|----|-----------------------|---------|
| Li | $y=87\ 707x+104.3$     | 1.000 0 | Mn | $y=86\ 966x+334.0$    | 1.000 0 |
| Na | $y=184\ 433x+4\ 642.4$ | 1.000 0 | Fe | $y=58\ 093x+3\ 456.6$ | 0.999 9 |
| Mg | $y=100\ 167x+1\ 015.3$ | 1.000 0 | Co | $y=70\ 370x+719.8$    | 1.000 0 |
| Al | $y=83\ 026x+4\ 233.6$  | 0.999 9 | Ni | $y=13\ 692x+537.1$    | 0.999 8 |
| K  | $y=108\ 485x+4\ 649.7$ | 0.999 9 | Cu | $y=34\ 027x+8\ 729.1$ | 0.999 9 |
| Ca | $y=963x+90.7$          | 0.999 9 | Zn | $y=9\ 006x+551.2$     | 0.999 8 |
| Ti | $y=34\ 787x+2\ 057.4$  | 0.999 8 | Ga | $y=46\ 595x+1\ 368.6$ | 0.999 9 |
| V  | $y=52\ 760x+1\ 761.9$  | 0.999 9 | As | $y=8\ 737x+383.3$     | 0.999 9 |
| Cr | $y=50\ 551x+131.8$     | 1.000 0 | Pb | $y=27\ 957x+1\ 733.9$ | 0.999 9 |

表5 元素检出限的确定

Table 5 Determination of element detection limit

| 元素 | 样品号  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | <i>S</i> | <i>D</i> |
|----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|----------|----------|
|    | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   | 11   |          |          |
| Na | 0.07 | 0.06 | 0.06 | 0.05 | 0.05 | 0.07 | 0.08 | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.05 | 0.026    | 0.08     |
| Mg | 0.02 | 0.01 | 0.03 | 0.04 | 0.01 | 0.05 | 0.04 | 0.02 | 0.03 | 0.05 | 0.04 | 0.014    | 0.04     |
| Al | 0.01 | 0    | 0    | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0    | 0    | 0.01 | 0.004    | 0.01     |
| K  | 0.02 | 0.02 | 0.04 | 0.04 | 0.01 | 0.05 | 0.01 | 0.01 | 0    | 0.02 | 0.03 | 0.015    | 0.05     |
| Ca | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.05 | 0.03 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.010    | 0.03     |
| Ti | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.04 | 0.01 | 0.02 | 0.010    | 0.03     |
| Cr | 0.01 | 0.01 | 0    | 0    | 0.02 | 0    | 0    | 0.03 | 0    | 0    | 0.01 | 0.009    | 0.03     |
| Mn | 0.01 | 0    | 0    | 0    | 0.02 | 0    | 0    | 0.01 | 0    | 0.02 | 0.01 | 0.008    | 0.02     |
| Fe | 0.02 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.05 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.013    | 0.04     |
| Ni | 0    | 0.01 | 0    | 0.03 | 0.02 | 0    | 0.01 | 0    | 0    | 0.01 | 0.01 | 0.009    | 0.03     |
| Cu | 0.01 | 0    | 0    | 0    | 0.01 | 0    | 0.02 | 0    | 0    | 0    | 0.01 | 0.006    | 0.02     |
| Zn | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0.01 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0.002    | 0.01     |

准<sup>[18]</sup>ND状态检出限规定为0.5~1.0 ng/g, 参阅其他国家和地区特气制造商的电子六氯乙硅烷测试报告, 我国台湾地区为0.5~1.0 ng/g, 韩国为0.01~0.14 ng/g, 美国为0.005~0.050 ng/g, 证明该方法的检出限已超过国内相关标准。

### 3.3 方法准确度的验证

各种纯度的六氯乙硅烷在世界范围内均无标准物质, 本文采用加标回收法<sup>[19]</sup>验证方法的准确度。考虑样品前处理的水解反应过程可能会导致金属杂质元素的损耗, 在样品前处理前向坩埚内加入等同1 ng/g的多元素标准溶液进行加标实验, 加标回收偏差值和回收率如图4所示。在未排除超痕量分析测量不确定度影响的前提下, 图4显示该方法加标后回收偏差在+0.10~0.15 ng/g之间, 加标

回收率85%~110%, 符合决议中关于回收率在80%~120%的要求。

### 3.4 方法精密度的验证

超痕量分析时, 含复杂前处理过程的方法的精密度的控制是ICP-MS分析质量控制的难点。文献[17]规定, 对于大于检出限1 000 ng/g的分析, 精密度应 $\leq 10\%$ , 但对于小于检出限1 000 ng/g的分析, 精密度越低越好, 无法给出范围。通过重现实验评定方法的精密度, 使用相同的前处理方法, 制作并测试13个平行样品, 在95%置信区间<sup>[20]</sup>内的概率分布如图5所示。

由图5可知: 各元素的精密度(RSD)分布在3%~7%, 均小于10%, 符合文献[17]中关于精密度的要求。

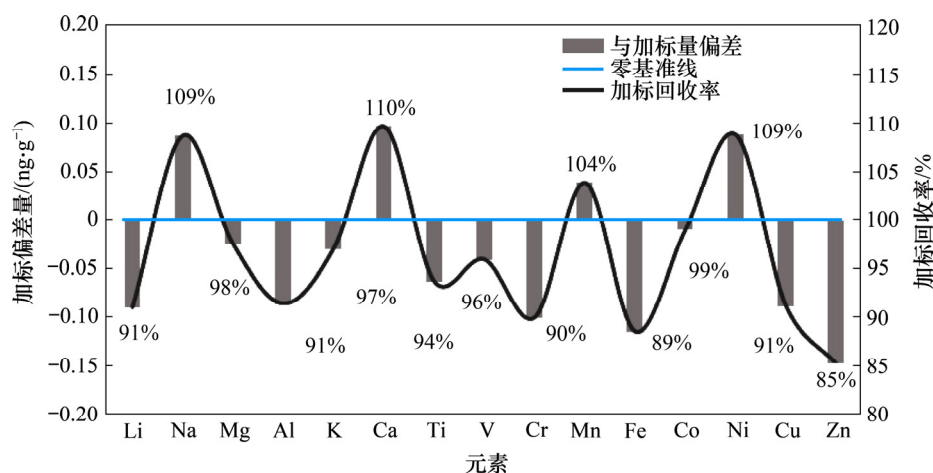


图4 加标回收偏差和加标回收率

Fig. 4 Deviation and efficiency of standard material recovery

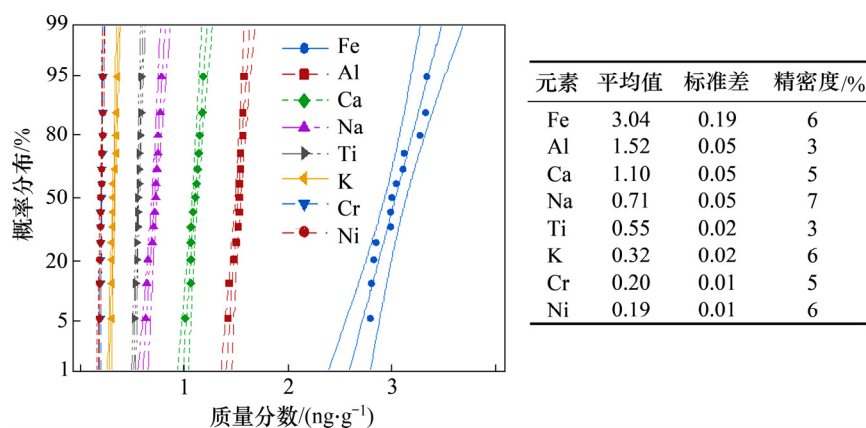


图5 方法精密度在95%置信区间的概率分布图

Fig. 5 Method Probability distribution of precision in 95% confidence interval

## 4 结论

1) 建立了 ICP-MS 测定易挥发、易水解、腐蚀性高纯度的电子特气六氯乙硅烷的测试方法, 研究了干扰因素和规避方式, 确定了质荷比和反应模式的最佳选择参数, 形成了一套可行的设备参数。

2) 研究了六氯乙硅烷水解和与酸反应的机理, 确定了可规避硅基体影响的前处理方法。酸雾消解法是一个过程安全、密闭洁净、反应均匀、数据准确、快速高效的样品制备方法。

3) 通过实验验证本文提出的方法检出限低于 0.10 ng/g、加标回收率为 80%~110%, 精密度 <10%, 说明采用本方法检测电子特气六氯乙硅烷杂质成

分时, 具有低检出限、准确度高、重现性良好的特点。其他高纯度氯硅烷的杂质测试亦可参照使用。

## 参考文献:

- [1] SALES T N S, BOSCH-SANTOS B, SAIKI M, et al. Low temperature synthesis of pure and Fe-doped  $\text{HfSiO}_4$ : determination of Si and Fe fractions by neutron activation analysis[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2019, 155: 287-290.
- [2] HENNEKAM R, SWEERE T, TJALLINGII R, et al. Trace metal analysis of sediment cores using a novel X-ray fluorescence core scanning method[J]. Quaternary International, 2019, 514: 55-67.
- [3] 刘洁, 钱荣, 斯琴毕力格, 等. 直流辉光放电质谱法测定多晶硅中关键杂质元素的相对灵敏度因子[J]. 分析化学, 2012, 40(1): 66-71.



- LIU Jie, QIAN Rong, SIQIN Bilige, et al. Determination of relative sensitivity factors of impurities in poly-silicon by direct current glow discharge mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2012, 40(1): 66–71.
- [4] DI SABATINO M, DONS A L, HINRICHS J, et al. Determination of relative sensitivity factors for trace element analysis of solar cell silicon by fast-flow glow discharge mass spectrometry[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2011, 66(2): 144–148.
- [5] ISO 14644.1—2015. Cleanrooms and associated controlled environments-Part 1: Classification of air cleanliness by particle concentration[S].
- [6] JJF 1159—2006. 电感耦合等离子体质谱仪校准规范[S]. JJF 1159—2006. Calibration specification for quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometers[S].
- [7] HUGHES H J, DELVIGNE C, KORNTHEUER M, et al. Controlling the mass bias introduced by anionic and organic matrices in silicon isotopic measurements by MC-ICP-MS[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2011, 26(9): 1892–1896.
- [8] STEELE W C, STONE F G A. Silicon-silicon bond dissociation energies in disilane and hexachlorodisilane[J]. Journal of the American Chemical Society, 1962, 84(18): 3599–3600.
- [9] WANG Zheng, QIU Deren, NI Zheming, et al. Direct determination of impurities in high purity silicon carbide by inductively coupled plasma optical emission spectrometry using slurry nebulization technique[J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 577(2): 288–294.
- [10] DIEZ-FERNÁNDEZ S, JAEGLER H, BRESSON C, et al. A new method for determining  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  isotope ratios in environmental samples by means of ICP-MS/MS[J]. Talanta, 2020, 206: 120221.
- [11] MALINOVSKY D, RODUSHKIN I, BAXTER D, et al. Simplified method for the Re-Os dating of molybdenite using acid digestion and isotope dilution ICP-MS[J]. Analytica Chimica Acta, 2002, 463(1): 111–124.
- [12] 李坦平, 谢华林, 聂西度, 等. 应用电感耦合等离子体质谱研究硅灰中的重金属元素[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2014, 45(10): 3358–3362.
- LI Tanping, XIE Hualin, NIE Xidu, et al. Application of inductively coupled plasma mass spectrometry to determine heavy elements in silica fume[J]. Journal of Central South University(Science and Technology), 2014, 45(10): 3358–3362.
- [13] 任同样, 周涛, 逯海, 等. 碰撞池-多接收电感耦合等离子体质谱分析硅同位素的方法研究[J]. 质谱学报, 2015, 36(2): 104–110.
- REN Tongxiang, ZHOU Tao, LU Hai, et al. Determination of silicon isotope ratios by collision-cell multi-collectors inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2015, 36(2): 104–110.
- [14] 何蔓, 胡斌, 江祖成. 用于研究 ICP-MS 中基体效应的逐级稀释法[J]. 高等学校化学学报, 2004, 25(12): 2232–2237.
- HE Man, HU Bin, JIANG Zucheng. Stepwise dilution method for the study of matrix effects in ICP-MS[J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2004, 25(12): 2232–2237.
- [15] JOHNSTON M D, BARATI M. Distribution of impurity elements in slag-silicon equilibria for oxidative refining of metallurgical silicon for solar cell applications[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2010, 94(12): 2085–2090.
- [16] 刘丽萍, 吕超, 谭玲, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定乳制品中碘含量的方法研究[J]. 质谱学报, 2010, 31(3): 138–142.
- LIU Liping, LÜ Chao, TAN Ling, et al. Determination of iodine in dairy products by ICP-MS[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2010, 31(3): 138–142.
- [17] 96/23/EC—2002. EU directive on the implementation of analytical method operations and interpretation of results[S].
- [18] GB/T 29056—2012. 硅外延用三氯氢硅化学分析方法硼、铝、磷、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、铝、砷和铋量的测定电感耦合等离子体质谱法[S].
- GB/T 29056—2012. Trichlorosilane for silicon epitaxy-Determination of boron, aluminium, phosphorus, vanadium, chrome, manganese, iron, cobalt, nickel, copper, arsenic, molybdenum and antimony content-Inductively coupled plasma mass spectrometric method[S].
- [19] 聂西度, 梁逸曾, 符靛, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定甜味剂中重金属元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(10): 2838–2841.
- NIE Xidu, LIANG Yizeng, FU Liang, et al. Direct determination of heavy metal elements in sweeteners by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(10): 2838–2841.
- [20] 何晓梅, 谢华林, 聂西度, 等. 高分辨等离子体质谱法测定高纯二氧化钛中痕量杂质[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(6): 1192–1196.
- HE Xiaomei, XIE Hualin, NIE Xidu, et al. Determination of trace impurities in high purity titanium dioxide by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2007, 27(6): 1192–1196.

(编辑 秦明阳)