

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА КРЕМНИЯ (ОБЗОР)**И.Р. Шелпакова¹, А.В. Шаверина²**

¹Учреждение Российской Академии Наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН
630090, г. Новосибирск, проспект акад. Лаврентьева, 3
shelp@niic.nsc.ru

²Новосибирский Государственный Университет
630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

Поступила в редакцию 21 января 2011 г.

В статье представлены наиболее эффективные инструментальные методы определения примесного состава кремния в их развитии. Показана роль предварительного концентрирования примесей отгонкой основы пробы в виде тетрафторида кремния. При сопоставлении методик анализа кремния в первую очередь оценивали количество одновременно определяемых примесей, пределы их обнаружения, доступность необходимого оборудования, длительность анализа и его стоимость.

Ключевые слова: кремний, многоэлементный анализ, концентрирование примесей, пределы обнаружения примесей.

Шелпакова Ирина Рудольфовна – главный научный сотрудник аналитической лаборатории ИНХ им. акад. А.В. Николаева СО РАН, доктор химических наук, профессор.

Область научных интересов: анализ высокочистых веществ, определение низких концентраций элементов, атомный спектральный анализ, масс-спектральный анализ.

Автор более 150 научных публикаций в отечественных и зарубежных журналах и двух монографий.

Шаверина Анастасия Васильевна – студентка 5 курса Новосибирского Государственного Университета.

Область научных интересов: атомно-эмиссионный спектральный анализ, определение примесного состава высокочистых веществ.

Кремний – один из основных материалов современной микро- и фотоэлектроники. Требования к методикам его анализа по набору определяемых примесей и пределам их обнаружения зависят от назначения методик:

- для анализа металлургического кремния;
- для контроля разных технологий его очистки;
- для анализа «солнечного» кремния;
- для анализа кремния, используемого в больших интегральных схемах (БИС);
- для научных исследований и др.

В большинстве случаев методики должны быть многоэлементными и с низкими пределами обнаружения примесей [1-3].

Металлургический кремний обычно содержит, % мас.: $n \cdot 10^{-1}$ - Al и Fe; $n \cdot 10^{-2}$ - Ca, Cr, Ti и Ni; $n \cdot 10^{-3}$ - B, Cu, Mg, Mn, Mo, P, V и Zr [2]. Требования к примесному составу высокочистого кремния зависят от использования его в конкретных электронных устройствах и достигают по основным электрически активным примесям B и P концентраций 10^{-10} - 10^{-9} % ат.

По [2] типичное содержание примесей в кремнии электронного качества (electronic-grade silicon) составляет, % мас.: Au < $1 \cdot 10^{-12}$; As, Sb, Co и Ag $\leq 1 \cdot 10^{-10}$; Cr < $1 \cdot 10^{-9}$; B, P, Zn, Ni, Cu и Fe - $n \cdot 10^{-8}$; C и O - $n \cdot 10^{-5}$. В [3] приведены требования к примесному составу «солнечного» кремния. Сумма электрически активных примесей в этом материале может составлять 10^{-3} - 10^{-5} % ат., тогда как при содержании примесей переходных металлов (Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo и W), превышающем 10^{12} - 10^{13} ат/см³, снижается КПД фотоэлектрических преобразователей.

В настоящей работе рассмотрены наиболее эффективные методы, используемые в обзорном анализе кремния – нейтронно-активационный анализ (НАА), искровая масс-спектрометрия (ИМС), химико-спектральный анализ с дуговым возбуждением излучения, атомно-абсорбционный анализ (ААА), масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) и тлеющим разрядом (МСТР). При сопоставлении методик анализа кремния

в первую очередь оценивали количество одновременно определяемых примесей, пределы их обнаружения и доступность необходимого оборудования. Немаловажное значение, особенно при отработке новых технологий очистки кремния от примесей, имеют также длительность анализа и его стоимость.

Активационный анализ

Кремний является традиционным объектом активационного анализа – одного из наиболее чувствительных методов определения элементного состава веществ высокой чистоты. Среди высокочистых объектов, анализируемых активационными методами, кремнию посвящено наибольшее число работ, что объясняется благоприятными ядерными характеристиками основы пробы: небольшой период полураспада ^{31}Si (2,62 ч), малый выход квантов единственной γ -линии ^{31}Si (0,007 %). Этапы развития метода изложены в [1]. Общее число примесей, определяемое методом НАА в кремнии, больше 50 [1, 4-6]. Низкие пределы обнаружения (10^{-9} - 10^{-14} % мас.) для 36 элементов достигнуты в [7]. Авторами оптимизированы интенсивность и время облучения образцов, время их охлаждения и другие условия анализа. При облучении тепловыми нейтронами большого образца кремния (1500 г) в течении 50 часов в работе [8] для 53 примесей получены следующие пределы обнаружения, % мас.: Iг и Au - $n \cdot 10^{-14}$; Sc, La, Sm, Eu, Yb, Lu, Ta и Re - $n \cdot 10^{-13}$; Ga, Ge, As, Pr, Ru, Ag, Sb, Cs, Tb, Hf, W, Th и U - $n \cdot 10^{-12}$; Cr, Zn, Se, Pb, Mo, Cd, Te, Ce, Pr, Nd, Ho, Os и Hg - $n \cdot 10^{-11}$; K, Fe, Ni, Sr, Zr, In, Sn, Ba, Gd и Pt – $n \cdot 10^{-10}$; Cu, Y и Pd - $n \cdot 10^{-9}$; Na, Ca, Ti и Ge - $n \cdot 10^{-8}$. В [9] 29 примесей с отделением основы пробы после облучения определяли в кремнии на уровне 10^{-7} - 10^{-10} % мас. (пределы обнаружения в [9] не приведены). Эффект использования низкофоновой подземной лаборатории в активационном анализе чистых веществ, в частности кремния, описан в [10].

Для определения кислорода и углерода в кремнии используется активация проб ускоренными ионами ^3He . Пределы обнаружения при оптимальных условиях анализа составляют $n \cdot 10^{-7}$ % мас. [1].

Неоспоримым достоинством нейтронно-активационного анализа являются низкие пределы обнаружения аналитов, которые в среднем на 2-4 порядка величины ниже, чем пределы обнаружения масс-спектрального и химико-атомно-эмиссионного спектрального методов. К сожалению, после Чернобыльской катастрофы метод стал труднодоступным. Существенными недостатками его также являются продолжительность и дороговизна анализа [1, 11].

Масс-спектрометрический анализ

Масс-спектрометрия – один из наиболее информативных методов анализа кремния. В литературе описаны методики с разными источниками ионов: искра (ИМС), лазер (лазерная масс-спектрометрия - ЛМС), тлеющий разряд (МСТР), индуктивно связанная плазма (ИСП-МС), ионный пучок (масс-спектрометрия вторичных ионов - ВИМС).

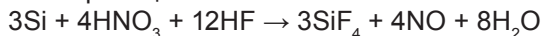
Методом ИМС в одном эксперименте определяется более 70 примесей, включая углерод, азот и кислород, с пределами обнаружения до 10^{-6} - 10^{-7} % мас. [12, 13]. Авторы [14] снизили пределы обнаружения примесей в ИМС анализе веществ высокой чистоты до уровня 10^{-9} - 10^{-11} % мас, применив их предварительное концентрирование. Предложенный ими «метод тонкого слоя» для ИМС анализа концентратов позволил увеличить коэффициент концентрирования до 10^4 - 10^5 при коэффициенте использования концентрата, близком к единице. Недостатком ИМС является дороговизна оборудования, не выпускаемого в настоящее время серийно, что ограничивает его использование.

Методом лазерной масс-спектрометрии на масс-спектрометре ЭМАЛ-2 определяются в кремнии 72 примеси с пределами обнаружения 10^{-4} - 10^{-6} % мас. [15, 16]. С целью снижения пределов обнаружения авторы работ [17, 18] предложили методику концентрирования примесей отгонкой основы пробы, рассчитанную на ЛМС анализ концентрата. Кремний (~1 г) в виде SiF_4 отгоняли в автоклаве (реагент XeF_2) с концентрированием примесей на поверхности анализируемой пробы. Пределы обнаружения аналитов, в том числе распространенных, достигают при этом 10^{-8} - 10^{-10} % мас.

С помощью времяпролетной лазерной масс-спектрометрии на тандемном лазерном масс-рефлектроне реализовано высокочувствительное определение примесей Н, С, N и О (предел обнаружения $C_{\min} = n \cdot 10^{-7}$ % мас.). Разработана методика очистки поверхности пробы лазерным излучением с модулированной добротностью, включающая предварительную очистку поверхности проб и постоянную очистку ее в ходе анализа [19, 20]. На сегодняшний день этот метод обеспечивает наиболее низкие пределы обнаружения газообразующих примесей в кремнии – на уровне активационного анализа.

Описанные в литературе методики ИСП-МС анализа кремния требуют растворения пробы. В статье [21] критически рассмотрены разные способы растворения кремния в смеси азотной и фтористоводородной кислот и удаления матричного элемента из растворов. Показано устройство нагреваемых аппаратов для парофазного разложения образцов под давлением или с выпуском летучих продуктов нару-

жу, выявлены их достоинства и недостатки. В работах [21, 22] подробно рассмотрена химия взаимодействия реагентов с пробой в условиях эксперимента. По [21] при разложении проб в двухкамерных автоклавах с отдельным размещением образцов и главных растворяющих компонентов (растворение в парах кислот) имеет место реакция



с удалением кремния в виде SiF_4 . Продукты кислотного вскрытия проб кремния, полученные открытым или закрытым (автоклавым) способами, часто содержат заметные количества кремния, и создают спектральные помехи при ИСП-МС анализе. Эти помехи связаны с наложением на аналитические пики полиатомных ионов, содержащих компоненты анализируемых растворов и рабочего газа, и крыльев от сильных пиков ионов изотопов кремния. Для избавления от остатков кремния к образцу до или после его вскрытия добавляют небольшой объем серной кислоты с последующим выпариванием раствора почти досуха и растворением остатка в 1 % азотной кислоте. Радикальный способ избавления от спектральных помех, возникающих при кислотном разложении кремния, – применение спектрометров высокого разрешения.

Авторы [22] при определении Cr, Ni, Cu и Zn в поликристаллическом кремнии методом ИСП-МС использовали микроволновое разложение в устройстве, обеспечивающем достаточно полное отделение матрицы от примесей и минимальное содержание их в контрольном опыте (реагенты HF и HNO_3). В [23] пробы кремния и кварца для ИСП-МС анализа разлагали в микроволновой печи MARS (CEM, Matthews, USA) в парах HNO_3 и HF. Остаток после отгонки SiF_4 растворяли в 2 % HNO_3 и анализировали на квадрупольном ИСП-МС спектрометре ELAN 6100 (Perkin Elmer, США) с динамической реакционной ячейкой (DRC), благодаря которой снижена интенсивность помех полиатомных ионов $^{38}\text{Ar}^{11}\text{H}^+$, $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ и $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, мешающих определению $^{39}\text{K}^+$, $^{52}\text{Cr}^+$ и $^{56}\text{Fe}^+$, соответственно (в качестве реакционного газа использовался NH_3). Достигнутые пределы обнаружения, % мас.: Cd - $4 \cdot 10^{-9}$; Cr, Mn, Co, Cu, Ag и Pb - $n \cdot 10^{-8}$; Ni, Zn и Ba - $n \cdot 10^{-7}$; Mg, K и Fe - $n \cdot 10^{-6}$. В [24] представлена методика ИСП-МС анализа кремния на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7500cs (Agilent Technologies) с октопольной реакционной ячейкой (ORC), заполненной гелием. Анализ пробы выполняли в 3 этапа. Фосфор ($C_{\min} = 8,5 \cdot 10^{-8}$ % мас.) определяли по иону оксида $^{31}\text{P}^{16}\text{O}^+$, линия которого может быть измерена в режиме т.н. «холодной плазмы» после отделения кремния в виде SiF_4 . При определении бора ($C_{\min} = 1 \cdot 10^{-7}$ % мас.) применяли специальные меры для предотвращения его потерь во время подготовки проб.

Остальные примеси определяли с пределами обнаружения, % мас. (указаны в скобках): Li, Co и U ($n \cdot 10^{-11}$); Mg, K, Mn, Ga, As, Sr, Zr, Nb, Ba, Ta и Th ($n \cdot 10^{-10}$); Na, Al, Cr, Fe, Ni, Cu, Mo, Cd, Sn, Sb, W и Pb ($n \cdot 10^{-9}$); Ca, Ti и Zn ($n \cdot 10^{-8}$).

Метод ИСП-МС не позволяет определять газообразующие примеси. К ограничениям метода также относятся необходимость использования сильно разбавленных растворов (обычно сотые, в лучшем случае десятые доли процента по содержанию основного компонента) из-за депрессирующего влияния матричных элементов, «засоления» отверстий конусов интерфейса в системе отбора и формирования ионного пучка, образования полиатомных ионов, приводящего к повышению пределов обнаружения аналитов вследствие спектральных помех, особенно в диапазоне масс от 25 до 80 а.е.м.. Это ограничивает пределы обнаружения таких технологически важных примесей, как P, S, K, Ca, V, Fe и As [25, 26].

Авторы работы [27] для анализа кремния использовали масс-спектрометр высокого разрешения, который позволял устранить влияние помех полиатомных ионов. В этом случае пределы обнаружения распространенных примесей Fe, Al, Ca, Mg, K, Cu, Na и Ti ($n \cdot 10^{-6}$ % мас.) определялись загрязнениями, вносимыми в процессе пробоподготовки.

Для прямого анализа высокочистых веществ эффективен масс-спектрометрический метод с использованием тлеющего разряда, позволяющий определять примеси в пробах с низкими пределами обнаружения без перевода их в раствор. В работе [28] проведено сравнение пределов обнаружения примесей в кремнии на масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT 2 (Thermo Scientific) с источниками тлеющего разряда и индуктивно связанной плазмой. Для анализа кремния методом ИСП-МС 0,4 г пробы растворяли в смеси фтороводородной и азотной кислот, выпаривали досуха и остаток растворяли в разбавленной азотной кислоте до 20 мл. Большая часть основы пробы при этом удаляется. Полученные пределы обнаружения 66 примесей составляют для ИСП-МС $n \cdot 10^{-11}$ – $n \cdot 10^{-8}$ % мас., для МСТР - $n \cdot 10^{-9}$ – $n \cdot 10^{-7}$ % мас. Авторы [29] на таком же приборе ELEMENT GD пределы определения 66 примесей при анализе особо чистого кремния методом МСТР получили в интервале $1 \cdot 10^{-9}$ – $2 \cdot 10^{-6}$ % мас. Пределы определения электрически активных примесей составляли, % мас.: В - $1 \cdot 10^{-7}$, Р - $7 \cdot 10^{-7}$, As и Sb - $3 \cdot 10^{-8}$, а U и Th – $5 \cdot 10^{-9}$. Метод МСТР использован также компанией Evans Analytical Group для определения 73 примесей в солнечном кремнии на уровне 10^{-7} – 10^{-5} % мас. [30]. В [31] метод МСТР применен для анализа «солнечного кремния», в котором Al найден на уровне $n \cdot 10^{-6}$, В и Р - $n \cdot 10^{-5}$ % мас.

Информация о стратегии анализа «солнечного» кремния, принятой фирмой Perkin Elmer, содержится в [32]. Имея в виду многоэлементность и достаточно низкие пределы обнаружения примесей ($n \cdot 10^{-7}$ % мас. и ниже), рекомендуется использовать прямой (без отделения кремния) ИСП-МС анализ 0,2 % растворов кремния на квадрупольном масс-спектрометре ELAN DRC II.

В статье [33] показана возможность определения примесей в кремнии на отечественном времяпролетном масс-спектрометре с импульсным тлеющим разрядом, однако пределы обнаружения примесей уступают традиционному тлеющему разряду постоянного тока. Приведены примеры определения В, Zr, Ca, Ag, Ti, Sb, Cd и Mn на уровне 10^{-5} % мас.

Хотя метод ВИМС в первую очередь используется для анализа поверхности, в [30] представлены также его возможности для обзорной характеристики кремния по примесному составу. Используется предварительное ионное травление образцов, в качестве первичного пучка применяются ионы O_2^+ и ионы Cs^+ . Приведены пределы обнаружения примесей, которые могут быть получены при одновременном определении одного-трех элементов (C_{min} , % мас.): He ($3 \cdot 10^{-5}$); Ta, H, C, O, F, S и Cl ($n \cdot 10^{-6}$); Ni, Cu, Zn, Mo, W, Ge, Te и Au ($n \cdot 10^{-7}$); Al, Ca, Co, Fe, Ga, In, N, P, As и Sb ($n \cdot 10^{-8}$); Be, B, Na, Mg, K, Ti, V и Cr ($n \cdot 10^{-9}$); Li ($3 \cdot 10^{-10}$). Имея в виду возможность определения газообразующих примесей (H, O, C и N), хорошую воспроизводимость определенных и применимость метода к образцам разной формы (куски, гранулы, пластины), автор [34] для анализа «солнечного» кремния рекомендует ВИМС анализ.

Компания Balazs Nanoanalysis для определения бора, фосфора и металлических примесей в «солнечном» кремнии применила методы МСТР ($C_{min} = (1-50) \cdot 10^{-7}$ % мас.) и ИСП-МС ($C_{min} = 2 \cdot 10^{-9}$ % мас. и выше) [35]. Используемое оборудование в [35] не указано.

Атомно-абсорбционный анализ

Рекордные пределы обнаружения для ряда примесей получены в [36] при отгонке кремния и анализе остатка методом электротермического ААА. Использовали автоклавное разложение пробы по [37] в парах XeF_2 в лунках фторопластового контейнера. На 1 г кремния расходовали 15 г дифторида ксенона. Автоклав нагревали до 170 °С в сушильном шкафу, образующийся в результате реакции тетрафторид кремния отгонялся в объем автоклава. Нелетучий в условиях отгонки концентрат примесей (фториды примесей) отбирали 0,05 мл особо чистой воды, переносили в графитовую печь спектрометра Zeeman 5100РС и выполняли ААА. В

работе [36] подробно обсуждены и минимизированы источники возможных загрязнений. Достигнутые пределы обнаружения для Al, Cu, Fe, Ga, In и Ni составляют $n \cdot 10^{-9}$ - $n \cdot 10^{-10}$ % мас., для Li - $1 \cdot 10^{-11}$ % мас.

Эмиссионный спектральный и химико-спектральный анализ

К достоинствам анализа кремния методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) относятся доступность аппаратуры и относительная простота градуировки. В химико-спектральном анализе этого материала широкое практическое применение нашло концентрирование примесей, основанное на превращении основы пробы в летучее соединение с последующей его отгонкой.

L. Vecsernyes в 1961 г. опубликовал прямую спектральную методику определения примесей в кремнии с использованием прерывистой (через каждые 2 с горения дуги прерывание на 2 с) дуги переменного тока (сила тока 9 А) в атмосфере аргона [38]. Пробу (10 мг) помещали в нижний рюмочный электрод, верхний электрод – угольный стержень, расстояние между электродами 5 мм. Время экспозиции составляло 240 с. Для примесей Cu, In, В и As нижняя граница определяемых концентраций составляла $n \cdot 10^{-5}$ % мас. В работе 1968 г. [39] тот же автор при прямом определении Al, В, Cu и Fe в кремнии в других условиях возбуждения излучения достиг существенно более низкой нижней границы определяемых концентраций – $n \cdot 10^{-8}$ % мас. Использовалась угольная дуга постоянного тока в потоке аргона (сила тока 35 А). Пробу (10 мг) помещали в водоохлаждаемый рюмочный электрод, служащий катодом дуги; расстояние между электродами 8 мм, время экспозиции 8 мин. Относительная случайная погрешность анализа составляла ~50 %.

Г. Моррисон и Р. Рапп в 1957 г. предложили химико-спектральную методику определения бора в кремнии [40], предусматривающую растворение пробы в водном растворе NaOH. Бор при этом образует борат натрия, который отделяли от основы пробы электролитически. Излучение концентрата примеси возбуждали в дуге постоянного тока (21,5 А) в атмосфере аргона, интервал концентраций бора, определяемых в кремнии (навеска пробы 1 г), составлял 10^{-7} - 10^{-4} % мас., внутрилабораторная прецизионность $s_{отн} = 0,26$. Авторы [41] разработали химико-спектральную методику определения бора в кремнии с растворением пробы в 25 % плавиковой кислоте в присутствии перекиси водорода. Раствор переносили во фторопластовую чашку, добавляли 20 мг графитового порошка и выпаривали раствор досуха с отгонкой кремния в виде SiF_4 на водяной бане. Растворитель содер-

жал хлорную медь (катализатор), а для предотвращения потерь бора в процессе выпаривания применяли многоатомный спирт – маннит, образующий борно-маннитовый комплекс [42]. Концентрат сжигали в дуге постоянного тока (10 А), время экспозиции – 2 мин. Предел обнаружения бора в кремнии при навеске пробы 0,5 г составляет $1 \cdot 10^{-5}$ % мас. Отметим, что практически во всех последующих работах пробы кремния разлагали в смеси азотной и плавиковой кислот или в парах этих кислот, для концентрирования примесей использовали отгонку кремния в виде тетрафторида, а для сохранения в концентрате бора – маннит.

К первым исследованиям по многоэлементному химико-спектральному анализу кремния относятся работы, выполненные в Институте химии силикатов АН СССР Х.И.Зильберштейном с соавторами в 1959-1962 гг. [43, 44]. В этих работах применено концентрирование примесей отгонкой основы пробы в виде SiF_4 при разложении навески в парах HF и HNO_3 без применения коллектора. Навеску помещали на пленку тефлона на полочки в графитовой печи и после отгонки кремния концентрат примесей переносили в кратер анода дуги постоянного тока. Для концентрирования летучих соединений Zn , In , Ga , Tl , Bi , As , V и Sb была опробована также их вакуумная отгонка при 1300°C с накоплением на капселе, который затем служил электродом дуги переменного тока. Достигнутые пределы обнаружения для In , Bi и Ga составляют $n \cdot 10^{-6}$; Tl - $3 \cdot 10^{-5}$; для V , Zn и Sb - $1 \cdot 10^{-4}$; As - $1 \cdot 10^{-3}$ % мас.

В работе [45] исследована возможность использования разряда в горячем полом катоде для определения примесей в кремнии. Примеси предварительно концентрировали обработкой порошка кремния, помещенного в два полуцилиндра разборного полого катода, парами плавиковой и азотной кислот (навеска пробы 130 мг). Сила тока составляла 800-900 мА, время экспозиции 2 мин. Достигнутые пределы обнаружения составляют для Ag , Mn и Cu - $2 \cdot 10^{-7}$, Ga и In - $4 \cdot 10^{-7}$, Al и Ni - $2 \cdot 10^{-6}$, Mg и Fe - $4 \cdot 10^{-6}$ % мас. Пределы обнаружения Cu , Al , Mg и Fe лимитируются содержанием этих примесей в материале катода.

Разложение кремния парами азотной и фтороводородной кислот по [43, 44] достаточно длительно: навеска 0,5 г, помещенная на фторопластовую пленку, разлагается за 30-40 часов. В [46] процесс интенсифицировали повышением температуры паров кислот. С этой целью была изготовлена камера из фторопласта-4, в которой зона взаимодействия паров кислот с пробой (нагревается до $160\text{-}200^\circ\text{C}$) была отделена от зоны образования паров (нагревается до $105\text{-}110^\circ\text{C}$). Кроме того, концентрат примесей короткое время прогревали до $190\text{-}200^\circ\text{C}$. Вре-

мя подготовки пробы той же навески кремния уменьшилось при этом до 5-7 часов.

Авторы [47] заменили концентрирование примесей отгонкой основы пробы в парах кислот растворением пробы в смеси HF и HNO_3 с последующим выпариванием раствора до минимального объема. Этот раствор-концентрат переносили на плоские торцевые поверхности графитовых электродов, защищенных пленкой полистирола. Излучение возбуждали в дуге переменного тока (сила тока $I = 8 \text{ A}$). При навеске 1 г пределы надежного обнаружения составляют для Mn , Pb и Ni - $n \cdot 10^{-7}$, для Cr , Cu и Al - $n \cdot 10^{-6}$ % мас.

В 1989 г. Х.И.Зильберштейн с соавторами в статье, посвященной химико-спектральному анализу оксида кремния [48], описал предложенные ранее разные приемы концентрирования примесей и анализа концентрата с точки зрения достижения минимальных пределов их обнаружения. В статье последовательно рассмотрено разложение навески пробы фтористоводородной кислотой с отгонкой SiF_4 ; парофазное разложение во фторопластовой камере [46] и автоклавах [49, 50]; парофазное разложение непосредственно в графитовом полом катоде или в глубоком графитовом электроде [49]; парофазное разложение на торце графитового электрода [51]. Во всех вариантах подробно обсуждена проблема снижения содержания примесей в контрольном опыте.

Выполненные в России исследования по химико-спектральному анализу кремния представлены в виде методик в книге [52] и ГОСТ [53], а также описаны в монографии [54]. Эти методики предусматривают растворение кремния в смеси азотной и плавиковой кислот, удаление его из растворов в виде SiF_4 в процессе выпаривания на графитовом порошке и возбуждение излучения в дуге постоянного тока. Используются образцы сравнения на основе графитового порошка. В [55] список примесей, определяемых по этим методикам, был расширен до 40. Пределы обнаружения элементов составили $n \cdot 10^{-5}$ - $n \cdot 10^{-8}$ % мас.

Как было сказано выше (см. раздел «**Масс-спектрометрический анализ**») продукты вскрытия проб кремния в смеси азотной и плавиковой кислот часто содержат заметные количества основы. При выпаривании таких растворов образуется объемистый белый остаток, содержащий кремний. М.М. Пирютко [56] объясняет его образованием кремнефторида аммония по реакции:



Количество остатка зависит от многих факторов – крупность частиц пробы, вид пробы (поликристаллическая, монокристаллическая), соотношение кислот в растворителе, температура растворения, температура выпаривания

[46, 54, 55]. Образование остатка существенно осложняет инструментальную часть анализа по [53, 55] из-за «выбрасывания» концентрата из электрода и несоответствия составов концентрата и образцов сравнения, а также ведет к повышению пределов обнаружения примесей. В практике работы Аналитической лаборатории ИХХ СО РАН встречались образцы поликристаллического кремния, анализ которых по методикам [53, 55] не удавалось выполнить именно из-за объемистого остатка при выпаривании раствора пробы досуха.

Простым способом избавления от остатка, образующегося при выпаривании раствора кремния в смеси плавиковой и азотной кислот, является добавление к раствору небольшого объема серной кислоты. Этот способ, использованный в [21] для масс-спектрального анализа кремния, непригоден в случае, когда требуется получить сухой концентрат (возбуждение излучения в дуге), однако он приемлем, когда концентрат подается в источник возбуждения в виде раствора, в частности, в методе АЭС с возбуждением излучения в индуктивно связанной плазме (ИСП-АЭС).

Отметим, что пределы обнаружения пространственных примесей методом химико-спектрального анализа могут быть существенно снижены путем применения специальных приемов подготовки проб, снижающих уровень загрязнений [49, 51, 57].

Метод ИСП-АЭС, как и метод ИСП-МС, широко распространился в мире за последние десятилетия, в том числе для определения примесных элементов в веществах высокой чистоты [58, 59], однако для анализа кремния его аналитические возможности в литературе представлены далеко не полностью. В работе [60] описан анализ кремния методом ИСП-АЭС с предварительным вскрытием пробы смесью плавиковой и азотной кислот и последующей отгонкой основы пробы в виде тетрафторида. Методика подразумевает определение лишь 11 примесных элементов (Al, B, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Ti и V) с пределами обнаружения от $2 \cdot 10^{-7}$ % мас. (V) до 10^{-4} % мас. (Ca). Ещё одна ИСП-АЭС методика описана в работе [61], в которой определяются примеси Ca, Ti, V и Cu ($n \cdot 10^{-7}$), Mg, Al, Mn, Fe, Co и Ni ($n \cdot 10^{-6}$) и Cr ($n \cdot 10^{-5}$ % мас.) с пределами обнаружения, приведенными в скобках. В этой работе проба разлагается парами плавиковой и азотной кислот в автоклаве, а для предотвращения потерь Al и Ti к ней добавляется небольшое количество серной кислоты. Процедура обеспечивает низкий уровень загрязнений и небольшой объем конечного раствора (~1 мл). Отделение основы пробы не предусмотрено. Применяется электротермический вариант ИСП-АЭС, когда в плазму подаются пары про-

бы. Метод ИСП-АЭС применен также в работах A. Kitazume для определения P [62] и B [63] в слоях кремния. В [63] пленку кремния с платиновой подложки стравливали смесью азотной и плавиковой кислот, выпаривали травильный раствор при 110°C , растворяли сухой остаток в 200 мкл воды и 10 мкл переносили на платиновую проволочку для электротермического ИСП-АЭС анализа по [64]. Для предотвращения потерь бора при выпаривании травильного раствора к нему добавляли фосфорную кислоту (образуется стабильный фосфид бора). Аналогичная ИСП-АЭС методика применена для сплошного определения фосфора в кремнии [62].

В [65] для определения в металлургическом кремнии Al, Ca, Fe, Ti и B предлагается использовать метод АЭС с возбуждением излучения в высокочастотном тлеющем разряде. К сожалению, в [65] не приведены пределы обнаружения аналитов.

Наконец, в [66, 67] описана атомно-эмиссионная спектральная методика неразрушающего определения бора в кремнии с отбором пробы и возбуждением излучения импульсным лазером. Использовался неодимовый лазер ($\lambda = 1064$ нм) в атмосфере гелия. Параметры лазера оптимизированы для анализа кремния, в частности, для определения бора в кремнии. Предел обнаружения бора составил $n \cdot 10^{-5}$ % мас.

Выводы

1. В литературе представлен большой арсенал методов обзорного анализа кремния с разными возможностями по набору определяемых примесей и пределам их обнаружения. Выбор метода зависит от решаемой задачи и имеющегося (или приобретаемого) оборудования.
2. Наиболее низкие пределы обнаружения примесей при многоэлементном анализе кремния (до 10^{-14} % мас.) обеспечивает метод нейтронно-активационного анализа, однако труднодоступность источников облучения, длительность и дороговизна анализа ограничивают его использование.
3. Низкие пределы обнаружения аналитов всеми методами достигаются при предварительном отделении основы пробы. Пробоподготовка при этом включает кислотное растворение пробы (смесь HF, HNO₃, иногда с H₂O, иногда с добавкой H₂SO₄) и выпаривание раствора с удалением кремния в виде SiF₄ или разложение в автоклаве в парах XeF₂ с удалением SiF₄.
4. Высокоинформативными и сравнительно доступными при обзорном анализе кремния являются методы масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно связанной плазме (пределы обнаружения $n \cdot 10^{-11}$ - $n \cdot 10^{-8}$ % мас.) и тлеющем разряде ($n \cdot 10^{-9}$ - $n \cdot 10^{-7}$ % мас.), реализуемые на приборах высокого разрешения. Последний метод более

технологичен, поскольку не требует растворения пробы. Недостатком является высокая стоимость необходимого оборудования.

5. Дуговой атомно-эмиссионный спектральный анализ с концентрированием примесей дает возможность определять одновременно до 40 примесей в кремнии с пределами обнаружения $n \cdot 10^{-8}$ - $n \cdot 10^{-5}$ % мас. Возможности атомно-эмиссионного спектрального анализа с возбуждением излучения в индуктивно связанной плазме при обзорном анализе кремния в литературе представлены далеко не полностью.

6. Методом электротермического атомно-абсорбционного анализа с предварительным отделением основы пробы возможно определение отдельных примесей на уровне 10^{-11} - 10^{-9} % мас.

ЛИТЕРАТУРА

- Карпов Ю.А., Шулепников М.Н., Кормилицын Д.В., Фирсов В.И. Аналитический контроль полупроводникового кремния // Высококачественные вещества. 1991. № 4. С. 31-37.
- Semiconductor grade silicon. [Электронный ресурс]: <http://cnx.org/content/m31994/latest/> (дата обращения 20.02.2011).
- Нашельский А.Я., Пульнер Э.О. Современное состояние технологии кремния для солнечной энергии // Высококачественные вещества. 1996. № 1. С. 102-111.
- Multielement characterization of silicon by nuclear activation and inductively coupled plasma emission-spectrometry / J.C. Rouchaud et [al.] // *Analisis*. 1987. V.15, № 6. P. 275-285.
- Franek M., Krivan V. Multielement characterization of silicon carbide powders by instrumental neutron activation analysis and ICP-atomic emission spectrometry // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1992. V. 342, № 1-2. P. 118-124.
- Krivan V. Trace contamination in pure high-tech materials // *Analytical application of nuclear techniques*. Vienna: IAEA. 2004. P. 106-108.
- Determination of trace element in a silicon single crystal / T. Takeuchi et [al.] // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1993. V. 168, № 2. P. 367-376.
- Huber A., Bohm G., Pahlke S. Industrial Applications of Instrumental Neutron Activation Analysis // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1993. V. 169, № 1. P. 93-104.
- Zaidi J.H., Qureshi I.H., Arif M., Fatima I. Measurement of trace impurities in high purity materials // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1995. V. 191, № 1. P. 75-82.
- Использование низкофоновой подземной лаборатории в активационном анализе чистых веществ и радиометрии низких активностей естественно-радиоактивных элементов / Т.Т. Киселева и [др.] // *Ж. аналит. химии*. 1994. Т. 49, № 1. С. 12-17.
- Фирсов В.И., Шулепников М.Н. Современное состояние нейтронно-активационного метода анализа полупроводникового кремния // *Ж. аналит. химии*. 1988. Т. 43, № 5. С. 773-785.
- Чухахин М.С., Крючкова О.И., Рамендик Г.И. Методы анализа веществ высокой чистоты. М.: Атомиздат, 1972. 222 с.
- Главин Г.Г., Кормилицын Д.В., Юдочкин Н.М., Овчинников С.В. Применение искровой масс-спектрометрии для контроля производства полупроводникового кремния // XIII конференция «Высококачественные вещества и материалы. Получение, анализ, применение». Тез. докл. Нижний Новгород, 2007. С. 120-121.
- Сапрыкин А.И., Шелпакова И.Р., Чанышева Т.А., Юделевич И.Г. Метод тонкого слоя в искровой масс-спектрометрии. Анализ поверхности кремниевых пластин // *Ж. аналит. химии*. 1983. Т. 38, № 7. С. 1238-1242.
- Ковалев И.Д., Потапов А.М. Лазерный масс-спектрометрический анализ изотопно-обогащенных твердых веществ // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 1998. Т. 64, № 8. С. 19-23.
- Потапов А.М. Изотопный и элементный анализ изотопно-обогащенных твердых высококачественных веществ методом лазерной масс-спектрометрии. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Н. Новгород, 2001. 25 с.
- Ковалев И.Д., Пименов В.Г., Потапов А.М. Анализ высококачественного кремния методом лазерной масс-спектрометрии с концентрированием примесей на поверхности пробы отгонкой матрицы // Высококачественные вещества и материалы. Получение, анализ, применение. XII конференция: Тезисы докладов. Нижний Новгород, 2004 г. С. 197-198.
- Ковалев И.Д., Пименов В.Г., Потапов А.М. Пробоподготовка высококачественного кремния для определения примесей методом лазерной масс-спектрометрии // *Аналитика России. Всероссийская конференция: Тезисы докладов*. Москва, 2004 г. С. 47-48.
- Овчинников Д.К. Определение газообразующих примесей в твердых веществах методом времяпролетной лазерной масс-спектрометрии на тандемном лазерном масс-рефлектроне. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Н. Новгород, 2005. 23 с.
- Ковалев И.Д., Потапов А.М., Бодягин Д.А. Лазерный масс-спектрометрический анализ твердых высококачественных веществ // XIII конференция «Высококачественные вещества и материалы. Получение, анализ, применение». Тез. докл. Нижний Новгород, 2007. С. 122-123.
- Суриков В.Т. Кислотное растворение кремния и его соединений для анализа методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной

плазмой // Аналитика и контроль. 2008. Т. 12, № 3-4. С. 93-100.

22. Han Y., Kingston H.M., Richter R.C., Picola C. Dual-vessel integrated microwave sample decomposition and digest evaporation for trace element analysis of silicon material by ICP-MS: design and application // Anal. Chem. 2001. V. 73. P. 1106-1111.

23. Ueng R.L., Jiang S.J., Wan C.C., Sahayam A.C. Microwave assisted volatilization of silicon fluorides for the determination of trace impurities in high purity silicon powder and quartz by ICP-MS // Anal. Chim. Acta. 2005. V. 536. P. 295-299.

24. Takahashi J. Ultratrace analysis of solar (photo-voltaic) grade bulk silicon by ICP-MS. 2008. [Электронный ресурс]:

<http://www.chem.agilent.com/Library/applications/5989-9859EN.pdf> (Дата обращения 25.03.2011).

25. Использование метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в элементном анализе объектов окружающей среды / В.К. Карандашев и [др.] // Завод. лаборат. Диагностика материалов. 2007. Т. 73, № 1. С. 12-22.

26. Vandecasteele C., Wauters G., Dams R. // Analysis of high-purity quartz Sand by inductively coupled plasma mass spectrometry // J. of Anal. Atom. Spectrom. 1989. V. 4, № 5. P. 461-463.

27. Сапрыкин А.И., Шелпакова И.Р., Чанышева Т.А., Закас Н.П. Некоторые аспекты подготовки проб к атомно-эмиссионному спектральному и масс-спектрометрическому определению микроэлементов // Ж. аналит. химии. 2003. Т. 58, № 3. С. 273-279.

28. Lindemann T., Hinrichs J., Wills J., Hamester M. Comparison of sector field ICP-MS and glow discharge mass spectrometry for the determination of impurity in silicon. [Электронный ресурс]: http://www.thermo.com/eThermo/CMA/PDFs/Various/File_52590.pdf (дата обращения 20.03.2011).

29. Главин Г.Г., Овчинников С.В. Аналитические возможности масс-спектрометрии с тлеющим разрядом применительно к определению примесного состава полупроводникового кремния // Аналитическая химия – новые методы и возможности. Съезд аналитиков России и школа молодых ученых: Тез. докл. Москва, 2010. С. 80.

30. PV silicon impurity analysis. [Электронный ресурс]: <http://www.eaglabs.com/files/literature/BR025.pdf> (дата обращения 11.02.2011).

31. Detection of trace elements in solar grade silicon by mass spectrometry / M.Di. Sabatino et [al.] [Электронный ресурс]: <http://www.sintef.no/project/Foxy/Publications/1CV-1-12-final.pdf> (дата обращения 11.02.2011).

32. Photovoltaic silicon impurity analysis by ELAN DRC ICP-MS. [Электронный ресурс]: http://las.perkinelmer.com/Content/RelatedMaterials/CaseStudies/CST_PVSiliconImpurityAnalysisbyICP-MS.pdf (дата обращения 20.03.2011).

33. Ганеев А.А., Губаль А.Р., Потапов С.В., Тюкальцев Р.В. Анализ кремния с помощью времяпролетного масс-спектрометра с импульсным тлеющим разрядом Люмас-30 // Масс-спектрометрия. 2009. Т. 6, № 4. С. 289–294.

34. Hockett R.S. (Evans Analytical Group). Solar grade feedstock evaluation using GDMS and SIMS, 2008. [Электронный ресурс]: <http://www.eaglabs.com/files/papers/PA120.pdf> (дата обращения 20.03.2011).

35. Comparison of solar-grade silicon analytical methods for metallic contamination. 2009. [Электронный ресурс]:

<http://www.balazs.com/file/otherelement/pj/ai%202009%20comparison%20of%20solar-grade%20silicon35872.pdf> (дата обращения 29.03.2011).

36. Максимов Г.А., Пименов В.Г., Тимонин Д.А. Химико-атомно-абсорбционный анализ высокочистого кремния с пределом обнаружения примесей на уровне 10^{-9} - 10^{-11} % // Высокочистые вещества. 1993. № 3. С. 127-134.

37. Максимов Г.А., Пименов В.Г., Тимонин Д.А. Анализ высокочистого германия атомно-абсорбционным методом с использованием для концентрирования примесей парогазового автоклавного вскрытия пробы дифторидом ксенона // Высокочистые вещества. 1988. № 1. С. 149-145.

38. Vecseryes L. Spectrochemische bestimmung von 18 spurenelementen in silicium // Fresenius Z. fur Analyt. Chemie. 1961. V. 182, № 6. S. 429-435.

39. Vecseryes L. Spectrochemische bestimmung von spurenverunreinigungen in reinstsilicium // Fresenius Z. fur Analyt. Chemie. 1968. V. 239, № 5. S. 294-303.

40. Morrison G.H., Rupp R. Determination of traces of boron in silicon // Anal. Chemistry. 1957. V. 29, № 6. P. 892-895.

41. Василевская Л.С., Кондрашина А.И., Шифрина Г.Г. Химико-спектральный метод определения бора в кремнии и его соединениях // Заводская лаборатория. 1962. Т. 28, № 6. С. 674-676.

42. Шафран И.Г. Химические методы определения малых количеств примесей в ряде веществ высокой чистоты // Труды ИРЕА. 1959. Вып. 23. С. 88-95.

43. Спектральный анализ кремния высокой чистоты / Х.И. Зильберштейн и [др.] // Заводская лаборатория. 1959. Т. 25, № 12. С. 1474-1476.

44. Морачевский Ю.В., Зильберштейн Х.И., Пирютко М.М., Никитина О.Н. Спектральное определение примесей в полупроводниковом кремнии после химического обогащения // Ж. аналит. химии. 1962. Т. 17, № 5. С. 614-620.

45. Зильберштейн Х.И., Калитеевский Н.И., Разумовский А.Н., Федоров Ю.Ф. Применение разряда в полном катоде для анализа примесей в кремнии // Завод. лаборатория. 1962. Т. 28, № 1. С. 43-45.

46. Ускоренное химическое обогащение кремния при подготовке проб к спектральному анализу / Х.И. Зильберштейн и [др.] // Завод. лаборатория. 1963. Т. 29, № 10. С. 1266–1267.
47. Зильберштейн Х.И., Лебеза С.С., Семов М.П. Химико-спектральный анализ тонких пластин полупроводникового кремния // Ж. аналит. химии. 1973. Т. 28, № 7. С. 1323-1329.
48. Химико-спектральные методы определения примесей в высокочистом диоксиде кремния и кварцевом стекле / Х.И. Зильберштейн и [др.] // Высокочистые вещества. 1989. № 1. С. 150-165.
49. Пименов В.Г., Гайворонский П.Е., Шишов В.Н. // Снижение уровня фоновых загрязнений в химико-спектральном анализе высокочистого кварцевого стекла путем автоклавного разложения пробы непосредственно в электроде // Ж. аналит. химии. 1984. Т. 39, № 6. С. 1072-1075.
50. Орлова В.А., Смирнов В.В. // Аналитические автоклавы для пробоподготовки объектов редкометаллической и полупроводниковой промышленности // Ж. аналит. химии. 1988. Т. 43, № 2. С. 373-377.
51. Зильберштейн Х.И., Лебеза С.С., Мачкова Г.Ф. Химико-спектральный метод анализа диоксида кремния особой чистоты с концентрированием примесей непосредственно на торце графитового электрода // III Всесоюзная конференция по новым методам спектрального анализа: Тез. докл. М: АН СССР, 1987. С. 65.
52. Методы анализа веществ высокой чистоты. М.: Наука, 1965. 528 с.
53. ГОСТ 26239.0-84 – ГОСТ 26239.0-84. Кремний полупроводниковый, исходные продукты для его получения и кварц. Методы анализа. М.: Издательство стандартов. 1985. 127 с.
54. Спектральный анализ чистых веществ / [Под ред. Х.И. Зильберштейна]. Л.: Химия, 1971. 415 с.
55. Уточнение и передача атомно-эмиссионных спектральных методик анализа платины, кремния и оксида кремния особой чистоты: Отчет по хоздоговору № 416-038-90д от 20.09.1990г. / Институт неорганической химии СО АН СССР. Руководитель Шелпакова И.Р. Новосибирск, 1991. 19 с.
56. Пирютко М.М.. О химических реакциях, протекающих при взаимодействии кремния с плавиковой и азотной кислотами // Заводская лаборатория. 1963. Т. 29, № 10. С. 1179-1180.
57. Пименов В.Г. Концентрирование примесей отгонкой матрицы в анализе высокочистых веществ атомно-эмиссионным и атомно-абсорбционным методами // Ж. аналит. химии. 2003. Т. 58, № 7. С. 736-737.
58. Красильщик В.З., Лютина Л.Г., Амосов Ю.И., Юделевич И.Г. Применение атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в анализе высокочистых веществ // Высокочистые вещества. 1990. № 4. С. 48-59.
59. Шелпакова, И.Р., Сапрыкин А.И. Анализ высокочистых веществ методами атомно-эмиссионного спектрального и масс-спектрального анализа с возбуждением и ионизацией атомов в индуктивно связанной плазме // Успехи химии. 2005. Т. 74, № 11. С. 1107-1117.
60. Multielement characterization of silicon by nuclear activation and inductively coupled plasma emission-spectrometry / J.C. Rouchaud et [al.] // Analysis. 1987. V. 15, № 6. P. 275-285.
61. Fujimoto K., Okano T. Determination of trace amounts of impurities in high purity silicon and silicate materials by vapor-phase pressured decomposition. ICP-AES and ICP-MS // Bunseki Kagaku. 1993. V. 42, № 10. P. T135-T142.
62. Kitasume E. Determination phosphorus depth profiles in semiconductor silicon by chemical etching and filament vaporization inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry // Anal. Chim. Acta. 1986. V. 187. P. 313-316.
63. Kitasume E. Determination of traces of boron in semiconductor amorphous silicon film by filament-vaporization inductively-coupled plasma/atomic emission spectrometry // Anal. Chim. Acta. 1987. V. 199. P. 245-248.
64. Kitasume E. Thermal vaporization for one-drop sample introduction into the inductively coupled plasma // Anal. Chem. 1983. V. 55, № 4. P. 802-805.
65. Menendez A., Nerea B., Pereiro R., Sanz-Medel A. Radiofrequency glow discharge-optical emission spectrometry for the analysis of metallurgical-grade silicon // J. of Anal. Atom. Spectrom. 2005. V. 20, № 3. P.233-240.
66. Darwiche S., Benmansour M., Eliezer N., Morvan D. Investigation of optimized experimental parameters including laser wavelength for boron measurement in photovoltaic grade silicon using laser-induced breakdown spectroscopy // Spectrochim. Acta. Part B. 2010. V. 65, № 8. P. 738-743.
67. Darwiche S., Benmansour M., Elizer N., Morvan D. Quantitative analysis of boron in wafers and MG silicon using laser induced breakdown spectroscopy // J. of Optoelectron. and Advan. Materials. 2010. V. 12, № 3. P. 681-685.

Авторы благодарят д.х.н. А.А. Пупышева и д.т.н. А.И. Сапрыкина за полезное обсуждение работы.

Работа выполнена по Программе 20 фундаментальных исследований Президиума РАН, проект №2 «Разработка и совершенствование информативных методик химического анализа чистых веществ и функциональных материалов».

THE DETERMINATION OF IMPURITIES IN SILICON (REVIEW)

I.R. Shelpakova, A.V. Shaverina

*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry
Siberian Branch of Russian Academy of Science
Acad. Lavrentiev Ave., 3, Novosibirsk, 630090, Russia
shelp@niic.nsc.ru*

In this review we present the most effective methods of impurities determination in silicon under their evolution. It has been shown the significance of preliminary concentrating of impurities by distilling off the sample base in the form of SiF_4 . By comparing the analytical procedures for characterization of silicon we mean the quantity of impurities which are determined in the same time, the limits of their detection, the accessibility of the needed equipment, the duration of analysis and its cost.

Key words: silicon, **survey analysis**, concentration of impurities, limit of detection.