

12 Simultane Bestimmung von Mineralsäuren, Fluorid und Silikat in Ätzbädern mittels Ionenchromatographie und Dualer Detektion

Die vorgestellte ionenchromatographische Methode dient zur simultanen Bestimmung von HF, HNO₃, H₂SO₄, kurzkettigen organischen Säuren und H₂SiF₆ in sauren Texturierungsbädern, welche im nasschemischen Ätzprozess von Solarzellen eingesetzt werden. Fluorid, Nitrat, Sulfat und Acetat werden mittels Leitfähigkeitsdetektion nach chemischer Suppression bestimmt, während das in Form von Hexafluorosilikat vorliegende Silicium in derselben Analyse nach Derivatisierung spektrophotometrisch als Molybdokieselsäure nachgewiesen wird. Die Validierung der Analyseergebnisse erfolgt mittels Titration.



Der 850 Professional IC Anion – MCS und der 858 Professional Sample Processor

Einleitung

Erneuerbare Energiequellen wie Biomasse, Biogas, Biokraftstoffe, Wasser-, Wind- und Sonnenenergie gewinnen in unserer energiehungrigen Gesellschaft zunehmend an Bedeutung. Ein spezielles Interesse gilt der schier unerschöpflichen Sonnenenergie und den Solarzellen, welche die im Sonnenlicht enthaltene Strahlungsenergie direkt in elektrische Energie umwandeln.

Die Herstellung der Solarzellen erfolgt aus hochreinen mono- oder polykristallinen Silicium-Wafern, deren Oberfläche vor der Dotierung mit Fremdatomen (P, B) in sauren Ätzbädern (Texturierungsbäder) vorbehandelt wird. Die Ätzlösungen bestehen aus verschiedenen Säuren, die als Oxidationsmittel (HNO₃), Komplexbildner (HF), Stabilisatoren und Netzmittel (CH₃COOH) oder Puffer (H₃PO₄, CH₃COOH) fungieren und die Oberflächenstruktur und somit den Wirkungsgrad der Solarzellen bestimmen. Ein Nachdosieren der im Ätzprozess verbrauchten Komponenten erhöht die Lebensdauer der Bäder und spart Kosten, setzt jedoch die Kenntnis der genauen Badzusammensetzung, insbesondere der Silicium- und Hexafluorosilikatkonzentration, voraus. Mittels Titration und Ionenchromatographie (IC) lassen sich die wesentlichen Inhaltsstoffe schnell und präzise bestimmen.

Im hier beschriebenen IC-Verfahren werden alle relevanten Badbestandteile auf einer Anionenaustauschersäule getrennt und mittels Dualer Detektion in einer einzigen Analyse erfasst. Nach der suppressierten Leitfähigkeitsdetektion der Säureanionen reagiert die undissoziierte Kieselsäure in einer Nachsäulenreaktion (post-column reaction, PCR) zu Molybdokieselsäure, die spektrophotometrisch bei 410 nm bestimmt wird. Die Ermittlung der Fluorid- und Hexafluorosilikatkonzentration erfolgt über eine einfache, von der Chromatographiesoftware durchgeführte stöchiometrische Berechnung.



Geräte und Reagenzien

a) Instrumenteller Aufbau

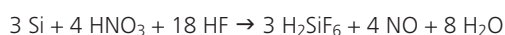
- 850 Professional IC Anion – MCS mit Nachsäulenreaktor
- 858 Professional Sample Processor
- Lambda 1010 UV/VIS Detector
- 771 IC Compact Interface
- Chromatographiesoftware MagIC Net™

b) Reagenzien und Eluent

Zur Herstellung der Standardlösungen wurden CertiPUR®-Standards von Merck (SiO₂ in NaOH, wässrige NaF- und NaNO₃-Lösungen) und der TraceCERT®-Standard von Fluka (Acetatlösung) verwendet. Alle Standard- und Eluentlösungen wurden mit Reinstwasser mit einem spezifischen Widerstand von mehr als 18 MΩ·cm hergestellt. Proben der Ätzbäder stammten von einem Solarzellenhersteller aus Deutschland.

Ätzen von Silicium

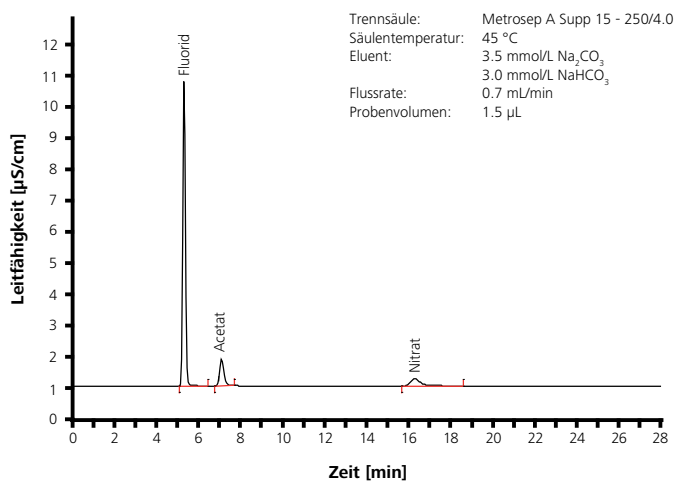
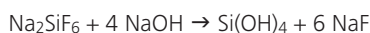
Beim nasschemischen Ätzen von Siliciumflächen dient die Salpetersäure zur Oxidation des Siliciums zum Siliciumdioxid und die Fluorwasserstoffsäure zu dessen Ätzen.



Während des Ätzprozesses sinkt die HF- und HNO₃-Konzentration in dem Masse, wie Wasser und Hexafluorosilikat sich im Ätzbad anreichern. Um eine konstante Ätzrate und Oberflächenbeschaffenheit zu gewährleisten, lässt sich das Ätzbad durch Nachdosieren der verbrauchten Säuren etliche Male regenerieren. Die Anzahl der Recyclingzyklen wird durch die steigende H₂SiF₆-Konzentration limitiert. Die erforderliche semi-kontinuierliche Überwachung der Badkomponenten erfolgt bequem mittels automatisierter Ionenchromatographie.

Duale Detektion

Im Ätzbad vorhandene Säureanionen – meist Fluorid und Nitrat, manchmal auch Sulfat und Acetat – werden unter alkalischen Elutionsbedingungen getrennt und mittels Leitfähigkeitsdetektion bestimmt (Abbildung unten). Das Hexafluorosilikat wandelt sich im alkalischen Eluenten in undissoziierte und daher im Leitfähigkeitsdetektor nicht «sichtbare» Orthokieselsäure um.

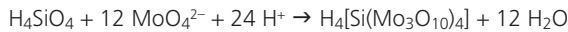


Leitfähigkeits-Chromatogramm eines simulierten Ätzbades mit 25 mg/L Fluorid, 20 mg/L Acetat und 10 mg/L Nitrat. Die undissoziierte Orthokieselsäure wird im Leitfähigkeitsdetektor nicht registriert.



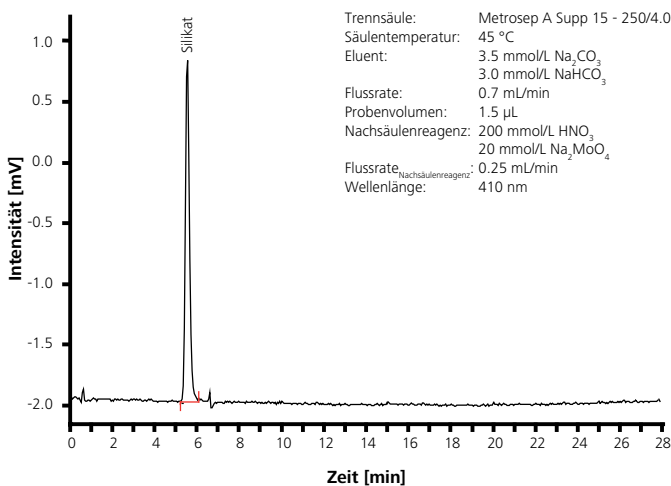
Polykristallines Silicium (Polysilicium)
für die Herstellung von Solarzellen.

Die Bestimmung der undissoziierten Orthokieselsäure erfolgt durch Nachsäulenreaktion mit einer sauren Molybdatlösung und anschließender UV/VIS-Detektion bei 410 nm (Abbildung unten links).



Die Injektion von SiF_6^{2-} ergibt im Leitfähigkeitsdetektor jeweils einen Fluorid- und im UV/VIS-Detektor einen Silikatpeak. Die aus den jeweiligen Peakflächen abgeleitete Massenbilanz bestätigt, dass sich die SiF_6^{2-} -Konzentration, in Abwesenheit weiterer Fluorid- oder Silikatquellen, stöchiometrisch aus den ermittelten Fluorid- und Silikatkonzentrationen ergibt. Somit berechnet sich der Gehalt an freiem HF als Differenz der Gesamtfluoridkonzentration und der Fluoridkonzentration aus dem Hexafluorosilikat:

$$[\text{HF}] = [\text{F}^-]_{\text{Gesamt}} - [\text{F}^-]_{\text{Hexafluorosilikat}}$$

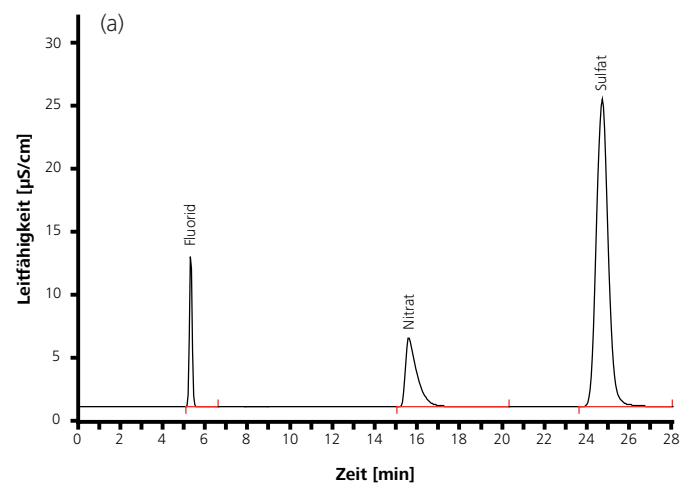


UV/VIS-Chromatogramm eines 10 mg/L Kieselsäurestandards, der nach Derivatisierung spektrophotometrisch als Molybdokieselsäure nachgewiesen wird.

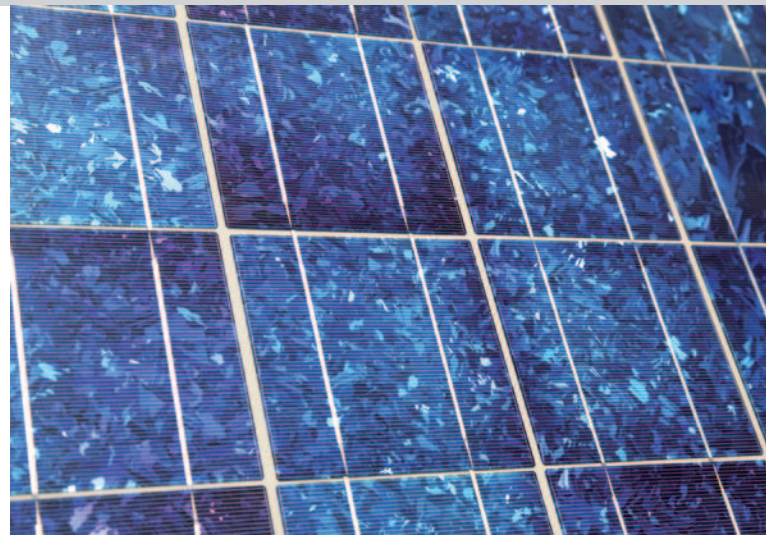
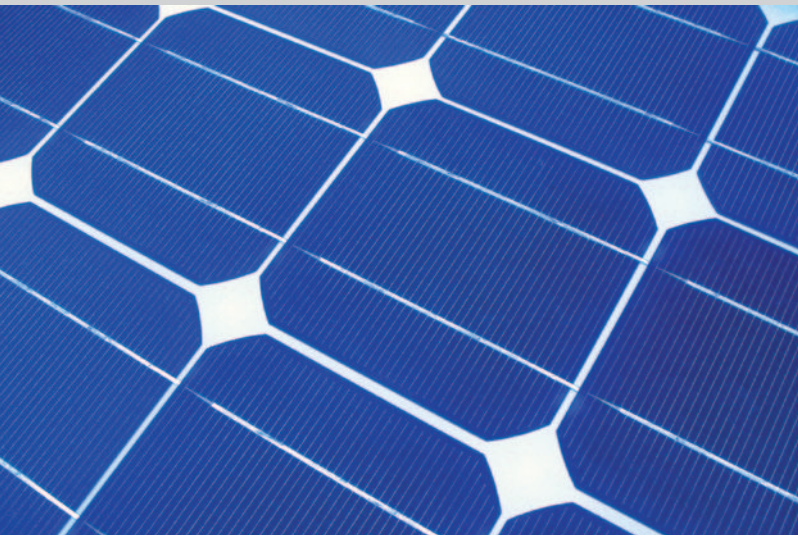
Analyse der Texturierungsbäder und Validierung

Vier Proben aus verschiedenen Texturierungsbädern werden nach einer 1:1000- bis 1:5000-Verdünnung mittels der beschriebenen IC-Methode mit Dualer Detektion auf ihre Inhaltsstoffe analysiert. Die Abbildungen unten rechts und auf der Seite 15 unten zeigen die mittels Leitfähigkeits- (a) und UV/VIS-Detektion (b) erhaltenen Chromatogramme der Ätzbadprobe 1.

Die Tabelle gibt einen Überblick über die mittels Ionenchromatographie bestimmten Konzentrationen der relevanten Badkomponenten und vergleicht diese mit den titrimetrisch bestimmten Ergebnissen. Die potentiometrische Bestimmung der Säurekonzentrationen und des H_2SiF_6 -Gehalts erfolgte durch wässrige Säure-Base-Titration mit 1 mol/L NaOH-Lösung.



(a) Leitfähigkeits- und (b) UV/VIS-Chromatogramm der 1:2000 verdünnten Probe des Ätzbads 1. Die Chromatographieparameter entsprechen denen der Chromatogramme in den vorderen Abbildungen.



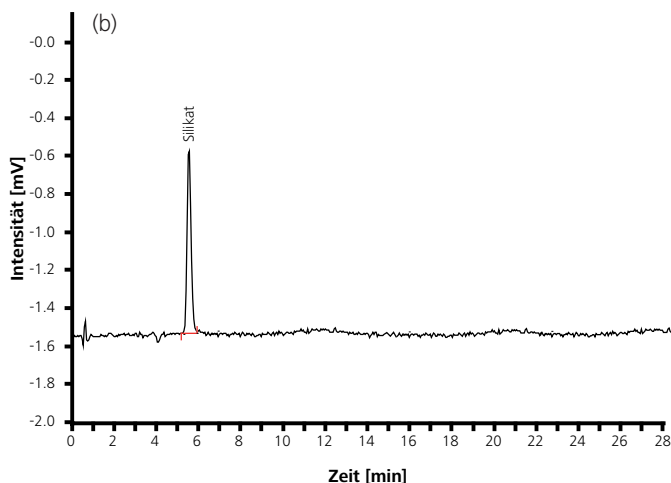
Monokristalline (links) und polykristalline (rechts) Solarzellen

	Ätzbadprobe 1 ^c			Ätzbadprobe 2			Ätzbadprobe 3			Ätzbadprobe 4		
	Si	HF ^a	HNO ₃ ^b	Si	HF ^a	HNO ₃ ^b	Si	HF ^a	HNO ₃ ^b	Si	HF ^a	HNO ₃ ^b
IC [g/L]	3.3	22.4	216.6	34.8	47.2	248.4	17.6	98.9	504.4	19.3	94.8	516.8
Titration [g/L]	3.7	26.4	224.3	28.1	48.4	255.9	17.6	86.2	476.1	18.1	80.7	478.1
RSD _{IC} [%]	2.2	1.2	0.3	1.8	5.6	0.6	2.0	2.0	0.4	2.2	3.1	0.7
RSD _{Titration} [%]	1.2	3.3	0.3	0.5	2.4	1.1	0.4	1.3	0.6	0.2	1.8	1.1

Vergleich der mittels Ionenchromatographie und Titration bestimmten Konzentrationen einiger ausgewählter Badkomponenten.

^aBestimmung über die Fluorid- und Hexafluorosilikatkonzentration. ^bBestimmung über die Nitratkonzentration.

^cEbenfalls nachgewiesen: 651 g/L H₂SO₄



Fazit

Die Ionenchromatographie mit Dualer Detektion erfasst in weniger als 30 Minuten sämtliche relevanten Inhaltsstoffe von Texturierungsbädern der Solarzellenherstellung und erlaubt so die gezielte Nachdosierung der im Texturierungsprozess verbrauchten Säuren. Dies verlängert die Lebensdauer der Ätzbäder, garantiert saubere und reproduzierbare Waferoberflächen, reduziert die Kosten und schont die Umwelt.

Literatur

- A. Henssge and J. Acker, Chemical analysis of acidic silicon etch solutions, I. Titrimetric determination of HNO₃, HF, and H₂SiF₆, Talanta 73, 220-226 (2007).
- J. Acker and A. Henssge, Chemical analysis of acidic silicon etch solutions, II. Determination of HNO₃, HF, and H₂SiF₆ by ion chromatography, Talanta 72, 1540-1545 (2007).
- M. Zimmer, A. Oltersdorf, M. Meded, E. Kirchgässner, H. Furtwängler, S. Eigner, and J. Rentsch, Inline analysis and process control in wet chemical texturing processes. In 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Milano, Italy (2007).
- G. Bogenschütz, C. Wilde, and C. Hack, Simultaneous determination of fluoride species plus acid anions in etching baths by ion chromatography with dual detection, Pittcon 2009 (<http://www.metrohm.com/com/Applications>, search for 8.000.6041EN).