

Simultane Bestimmung von Mineralsäuren, Fluorid und Silikat in Ätzbädern

Ionenchromatographie mit Dualer Detektion für die Solarenergie

Eine ionenchromatographische Methode zur simultanen Bestimmung von HF, HNO₃, H₂SO₄, kurzkettigen organischen Säuren sowie von H₂SiF₆ in sauren Texturierungsbädern wird vorgestellt und ihr Einsatz im nasschemischen Ätzprozess von Solarzellen beschrieben. Fluorid, Nitrat, Sulfat und Acetat werden mittels Leitfähigkeitsdetektion nach chemischer Suppression bestimmt, während das in Form von Hexafluorid vorliegende Silicium in derselben Analyse nach Derivatisierung spektrophotometrisch als Molybdokieselsäure nachgewiesen wird. Die Validierung der Analysenergebnisse erfolgt mittels Titration.



Die Energiegewinnung aus erneuerbaren Energiequellen, wie zum Beispiel Biomasse, Biogas, Biokraftstoffe, Wasser, Wind- und Sonnenenergie, gewinnt in unserer energiehungrigen Gesellschaft zunehmend an Bedeutung. Ein spezielles Interesse gilt der scheinbar unerschöpflichen Sonnenenergie. In Photovoltaikanlagen eingesetzte Solarzellen wandeln die im Sonnenlicht enthaltene Strahlungsenergie direkt in elektrische Energie um.

Die Herstellung der Solarzellen erfolgt aus hochreinen multi- oder monokristallinen Silicium-Wafern, deren Oberfläche vor der Dotierung

mit Fremdatomen (P, B) in sauren Ätzbädern (auch als Texturierungsbäder bezeichnet) 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 Wafer 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 Fluorosilikatkonzentration, voraus. Mittels Titration und Ionenchromatographie (IC) lassen sich die wesentlichen Inhaltstoffe schnell und präzise bestimmen.

Die vorliegende Arbeit beschreibt ein ionenchromatographisches Verfahren, das alle relevanten Badbestandteile auf einer Anionenaustauschersäule trennt 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 Molybdokiesel-

säure, die spektrophotometrisch bei 410 nm bestimmt wird. Die Ermittlung der Fluorid- und Hexafluorosilikatkonzentration erfolgt über eine einfache, von der Chromatographiesoftware durchgeführten stöchiometrischen Berechnung.

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



Abb. 1: Ionenchromatographiesystem mit Probengeber

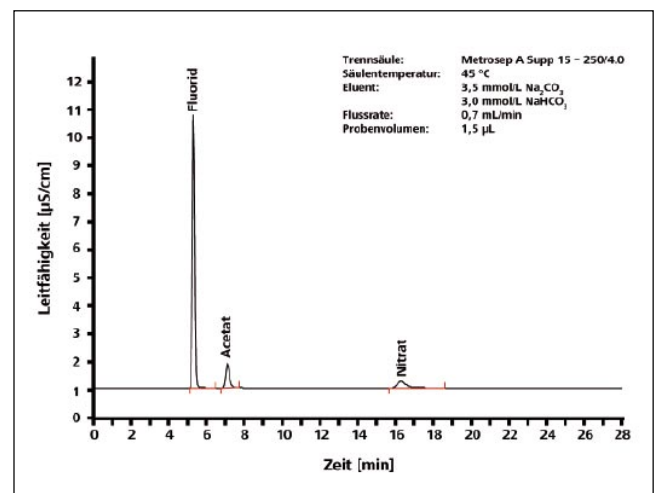


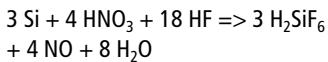
Abb. 2: Leitfähigkeits-Chromatogramm eines simulierten Ätzbades mit 25 mg/l Fluorid, 20 mg/l Acetat und 10 mg/l Nitrat. Die undissoziierte Orthokieselsäure wird im Leitfähigkeitsdetektor nicht registriert.

Reagenzien und Eluent

Zur Herstellung der Standardlösungen wurden die CertiPUR-Standards von Merck (SiO₂ in NaOH sowie 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 stammen von einem Solarzellenhersteller aus Deutschland.

Ätzen von Silicium

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



Während des Ätzprozesses sinkt die HF- und HNO₃-Konzentration in dem Maße, wie Wasser und Siliciumhexafluorid sich im Ätzbad anreichern. Um eine konstante Ätzrate und Oberflächenbeschaffenheit zu gewährleisten, kann das Ätzbad durch Nachdosieren der verbrauchten Säuren noch etliche Male regeneriert werden. Allerdings limitiert die steigende H₂SiF₆-Konzentration die Anzahl der möglichen Recyclingzyklen. Dies erfordert eine semi-kontinuierliche Überwachung der Badkomponenten, die sicher

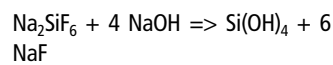
Tab. 1: Vergleich der mittels Ionenchromatographie und Titration bestimmten Konzentrationen einiger ausgewählter Badkomponenten. In Ätzbad 1 wurden noch 651 g/l Schwefelsäure nachgewiesen.

| | Ätzbadprobe 1 | | | 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 |

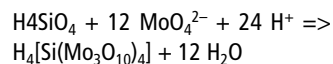
und anwenderfreundlich mit der automatisierten Ionenchromatographie zu gewährleisten ist.

Duale Detektion

Die im Ätzbad vorhandenen Säureanionen – meist Fluorid und Nitrat, manchmal auch Sulfat und Acetat – werden unter alkalischen Elutionsbedingungen getrennt und mittels Leitfähigkeitsdetektion bestimmt (Abb. 2). Das Siliciumhexafluorid wandelt sich im alkalischen Eluenten in undissoziierte und daher im Leitfähigkeitsdetektor nicht „sichtbare“ Orthokieselsäure um.



Die Bestimmung der undissoziierten Orthokieselsäure erfolgt durch Nachsäulenreaktion mit einer sauren Molybdatlösung und anschließender UV/VIS-Detektion bei 410 nm (Abb. 3).



Die Injektion von SiF₆²⁻ ergibt im Leitfähigkeitsdetektor jeweils einen Fluorid- und im UV/VIS-Detektor einen Silikatpeak. Die aus den jeweiligen Peakflächen abgeleitete Massenbilanz bestätigt, dass sich die SiF₆²⁻-Konzentration, sofern keine weiteren Fluorid- oder Silikatquel-

len vorhanden, stöchiometrisch aus den ermittelten Fluorid- und Silikatkonzentrationen ergibt. Somit berechnet sich der Gehalt an freiem HF als Differenz der Fluorid- und Hexafluorosilikatkonzentration:

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

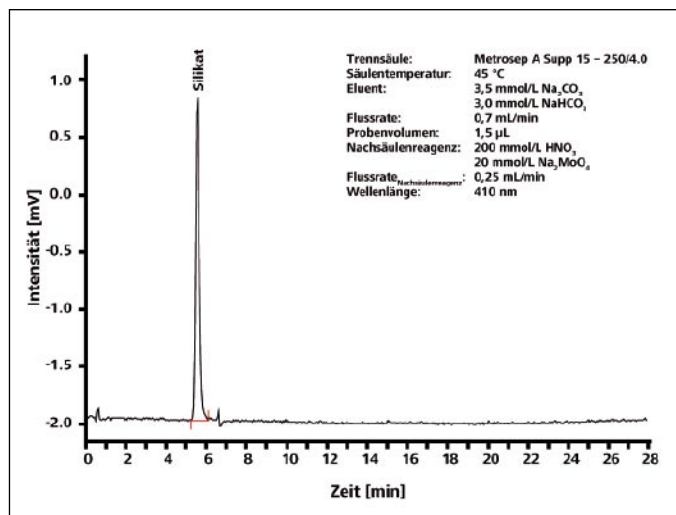


Abb. 3: UV-VIS-Chromatogramm eines 10 mg/l Kieselsäurestandards, der nach Derivatisierung spektrophotometrisch als Molybdokieselsäure nachgewiesen wird.



© Thaut Images / Fotolia.com

Analyse der Texturierungs- bäder 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. Abbildung 4 zeigt die mittels Leit-

fähigkeits- (a) und UV/VIS-Detektion (b) erhaltenen Chromatogramme der Ätzbadprobe 1. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die mittels Ionenchromatographie und Dualer Detektion bestimmten Konzentrationen der relevanten Badkomponenten. Zum Vergleich sind auch die mittels Titration er-

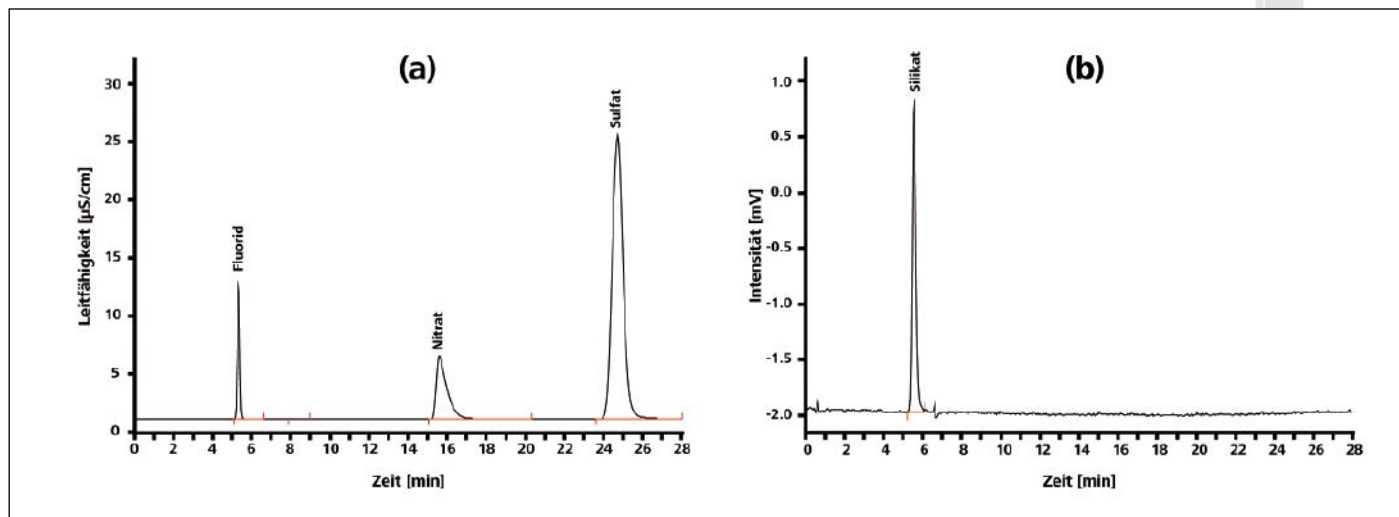


Abb. 4: (a) Leitfähigkeits- und (b) UV/VIS-Chromatogramm der 1:2000 verdünnten Probe des Ätzbads 1. Die Chromatographieparameter entsprechen denen der Chromatogramme in Abbildung 2 und 3.

mittelten Konzentrationen angegeben. Die potentiometrische Bestimmung der Säurekonzentrationen und des H_2SiF_6 -Gehalts erfolgte durch wässrige Säure-Base-Titration mit 1 mol/l NaOH-Lösung.

Fazit

Die Ionenchromatographie mit Dualer Detektion erfasst in weniger als 30 Minuten sämtliche relevanten Inhaltsstoffe von im Herstellungsprozess von Solarzellen eingesetzten Texturierungsbädern. Dadurch können die im Texturierungsprozess verbrauchten Säuren gezielt nachdosiert werden. Dies verlängert die Lebensdauer der Ätzbäder, garantiert saubere und reproduzierbare Waferoberflächen, reduziert die Kosten und schont die Umwelt.

Literatur

- [1] Henssge A. and Acker J: Chemical analysis of acidic silicon etch solutions, I. Titrimetric determination of HNO_3 , HF and H_2SiF_6 , Talanta 73, 220–226 (2007)
- [2] Acker J. and Henssge, A.: Chemical analysis of acidic silicon etch solutions, II. Determination of HNO_3 , HF

and H_2SiF_6 by ion chromatography, Talanta 72, 1540–1545 (2007).

- [3] Zimmer M. *et al.*: Inline analysis and process control in wet chemical texturing processes. In 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Milan, Italy (2007).
- [4] Bogenschütz G. *et al.*: 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)

► KONTAKT

Peter Krebs
German Bogenschütz
Thomas Kolb
 Deutsche Metrohm GmbH & Co. KG
 Filderstadt
 Tel.: 0711/77088 213
 Fax: 0711/77088 55
 p.krebs@metrohm.de