

반도체급 삼염화실란중의 극미량 붕소의 분광 광도법적 측정

金東權 · 金希永[†]

한국화학연구소 화학공학연구부

(1991. 4. 1 접수)

Spectrophotometric Determination of Traces of Boron in Semiconductor-grade Trichlorosilane

Dong Kwon Kim and Hee Young Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Korea Research Institute of Chemical Technology,
Daejeon 305-606, Korea

(Received April 1, 1991)

요 약. 흡착 분리 방법을 이용하여 고순도 삼염화실란(TCS) 중의 미량 붕소 농도를 분광광도법적으로 측정하는 방법을 제안하였다. TCS 중의 붕소 화합물과 복합체를 잘 형성하고 황산-quinalizarin계 발색 시약에 잘 녹으며 측정시 간섭 효과를 나타내지 않는 Lewis 염기성 물질로 NaCl이 선택되었다. 이러한 흡착 분리 방법을 통해 TCS 분석 도중에 실리카겔 및 기포가 생성되는 문제를 방지할 수 있었는데, 반도체급 TCS 중의 붕소 농도는 $\pm 20\%$ 의 표준편차 범위내에서 $6.1 \mu\text{g/l}$ 로 측정되었다. 반면 NaCl로 붕소화합물을 제거시킨 정제된 TCS 중의 붕소 농도는 $0.2 \mu\text{g/l}$ 이어서 NaCl의 우수한 흡착 성능을 확인할 수 있었다. 또한 NaCl이 TCS 정제 중 붕소 제거에 효과적임을 다른 잘 알려진 흡착제들과 비교 분석하였다.

ABSTRACT. A procedure for spectrophotometric determination of traces of boron in high-purity trichlorosilane (TCS) is proposed utilizing an adsorptive separation. NaCl is chosen as an Lewis base adsorbent which forms a complex with boron compounds in TCS, and is well dissolved in sulfuric acid-quinalizarin color-forming agent without causing an interference in colorimetric measurements. The proposed adsorptive separation method is free from the formation of silica gel and gas bubbles during the analysis of TCS. The method reveals that the boron concentration in a semiconductor grade TCS is $6.1 \mu\text{g/l}$ within the standard deviation of $\pm 20\%$. On the other hand, the boron concentration of the purified TCS which is separated from NaCl-boron compounds complex is reduced to $0.2 \mu\text{g/l}$, showing the efficient applicability of NaCl to the adsorptive separation. The effectiveness of NaCl for the removal of boron in TCS purification is also described in comparison with other well-known adsorbents.

서 론

실리콘(Si) 반도체 wafer의 원료인 Si 단결정은 다결정 Si로부터 만들어진다. 이 다결정 Si는 삼염화실란(trichlorosilane : TCS)의 열분해 또는 수소환원에 의한 화학증기증착(CVD : Chemical Vapor Deposition) 방법으로 제조된다. 반도체용 다결정 규소는 6N(99.9999%) 이상의 순도가 요구되는데, 특히 최종 반도체 제품의 저항률 제어를 위해서는 도전성을 갖는 III족의 붕소(B)와 V족의 인

(P) 불순물이 TCS 정제 과정에서 최대한 제거되어야 한다. 이와 같이 TCS에 포함된 극미량 B, P 불순물의 농도는 다결정 및 단결정 성장을 거쳐 단결정 Si 시편을 준비한 뒤 비저항 값을 측정하거나 액체 헬륨 온도에서의 photoluminescence 방법을 이용 10 ppt 수준까지 농도를 측정하여 간접적으로 추정할 수는 있다. 그러나 이 방법들은 소요시간 및 비용 문제 이외에도 TCS를 기본 원료로 하는 다결정 및 단결정 성장 과정에 내포되는 여러 가지

변수로 인해 단결정 시편에서의 B, P 농도값들(각각 0.1 ppb 이하)은 TCS에서의 농도값들과 정량적으로 연관시킬 수 없는 결점이 있다. 또한 TCS 제조에 있어서 고순도 정제 과정 중의 B, P 미량 불순물 농도 제어를 위해서도 보다 직접적이고 간편한 분석 방법의 개발이 필요하다.

본 연구는 TCS 중에 주로 염화물 형태로 존재하는 미량 B, P의 습식분석 방법 개발의 일환으로 먼저 미량 B 불순물을 선택적으로 흡착할 수 있는 물질을 사용, TCS로부터 분리시킨 다음 분광광도법으로 그 농도를 정량할 수 있는 습식 분석 방법을 모색하였다. 분광광도계를 이용한 염화실란에 대한 습식분석 방법은 Haas 등²이 사염화실란(SiCl_4 : STC)에 대해 이미 적용한 바가 있는데, STC 중의 B 불순물을 황산-quinalizarin 용액으로 추출, 분리한 다음 물을 첨가하여 발색시킨 후 이의 흡광도를 측정함으로써 B의 농도를 구하였다. 그러나 이 방법은 추출액에서의 실리카 성분의 gel 생성과 고점도화에 따른 다량의 기포발생이 수반되어 분석의 정확도를 기하기 어렵다. 또한 당 연구실의 실험결과 STC보다 증기압이 높고 황산에 대한 용해도가 큰 TCS의 경우 추출용액에 의한 불순물 농축은 더욱 어려웠다. 따라서 분광광도법의 적용을 위해서는 수분에 민감한 TCS와 발색시약과의 접촉을 막아 gel 및 기포의 생성을 방지하는 것이 핵심이라 할 수 있다. 이에 따라 본 연구에서는 추출용액 대신 고상 흡착제를 선택하여 TCS 중의 B 화합물과 복합체를 형성시킨 후 TCS로부터 분리한 다음, 발색시약 용액에 TCS로부터 분리된 NaCl-B 화합물 복합체만을 녹여 분광광도법을 효과적으로 이용할 수 있도록 하였다. 붕소 화합물의 선택적 추출재로는 산소(O), 질소(N), 할로젠 및 할로젠 치환체 등과 같은 비공유 전자쌍을 갖는 Lewis 염기성 물질로서 붕소 화합물과 배위공유 결합을 이룰 수 있는 물질이 효과적인 것으로 나타나 있는데 할로젠 화합물 중 NaX ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}$ 등)의 이온 결합 물질은 주로 붕소 화합물인 삼염화붕소(BCl_3)와 복합체 [$\text{NaX}:\text{BCl}_3$]를 형성하는 것으로 알려져 있다³. 이 중 [$\text{NaF}:\text{BCl}_3$] 복합체가 붕소 추출 시약인 황산-quinalizarin 용액에 용해될 경우 F⁻기가 붕소 농도 측정에 방해를 주는 것으로 알려져 있고^{4,5} 당 연구실에서 실

험실적으로도 확인한 바가 있다. 따라서 본 연구에서는 측정시 간섭을 주지 않는 TCS 중의 붕소 화합물 흡착물질로 고순도 염화나트륨(NaCl) 흡착제를 선택하여 흡착 분리를 이용한 TCS 중의 붕소 농도 분석 방법을 연구하고, 고순도 TCS 중의 B 불순물의 흡착제로 잘 알려진^{6,7} DMA(*N,N*-dimethyl aniline)과 열처리된 PAN(polyacrylonitrile) fiber를 함께 비교하여 NaCl 의 흡착 분리 성능을 실험을 통해 확인하였다.

실 험

시약 및 기기. 분석에 사용한 발색시약 조제용 황산(비중 1.84)은 Baker사 제품의 Low sodium CMOS 반도체급(B 농도 10 ppb 이하)을 사용하였다. NaCl , DMA와 붕소 발색시약인 quinalizarin($\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_6$) 시약, 붕소 표준용액 조제용 붕산(H_3BO_3)은 모두 Aldrich사의 고순도 특급시약(5N 이상)을 사용하였다. 또한 PAN fiber는 한일합섬에서 제공된 첨가제가 포함되지 않은 시료이다. 그리고 분석 대상물질인 TCS는 미국 Solkatrionic사 제품의 반도체급이며 분석에 사용된 물은 전기 비저항이 $18\text{ M}\Omega\text{-cm}(25^\circ\text{C})$ 이상인 초순수를 제조하여 사용하였다. 또한 실험에 사용된 초자 기구 및 저장용기는 모두 석영(quartz) 제품이고, UV/VIS spectrophotometer(미국 Milton Roy사 제품의 모델 Spectronic-1201)을 이용한 B 농도 측정에는 파장 620 nm에서 길이 100 nm의 석영제 실린더형 cell을 이용하였다.

시약 조제. 발색시약인 quinalizarin 5 mg을 칭량하여 석영 beaker에 넣고 특급시약인 황산 200 ml로 용해시킨다. 용해가 완료되면 이 용액을 1 l volumetric flask에 옮기고 다시 황산으로 표선까지 채운다. 이 발색용액은 청보라색을 나타내며 2시간 이상 정치한 후 사용한다. 붕소 표준용액 제조를 위해 붕산 0.5720 g를 칭량하여 300 ml beaker에 넣고 순수로 용해시킨다. 이 용액을 1 l volumetric flask에 옮긴다음 표선까지 순수로 채운다. 다시 이 용액 5 ml를 micro-pipet으로 취하여 500 ml volumetric flask에 넣고 증류수로 표선까지 채운다. 이 표준용액 1 ml는 0.001 mg의 B를 함유한다.

Standard calibration curve. Dry oven에서 105

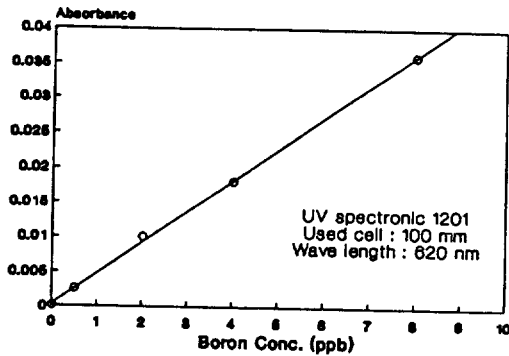


Fig. 1. Relationship between boron concentration and absorbance.

℃로 1시간 동안 건조시킨 NaCl 0.1000 g을 칭량하여 100 ml volumetric flask 5군데에 각각 넣는다. 미리 조제, 준비된 quinalizarin-황산 발색용액 50 ml씩을 가하고 1시간 동안 정치하면 NaCl은 완전히 용해된다. 여기에 micro-pipet을 사용하여 붕산 표준용액 0, 2.5, 10, 20, 40 μ 씩 취한 후 붕산 표준용액 포함 5 ml가 되도록 flask를 냉각시키면서 순수를 소량씩 약 5분 동안에 걸쳐서 가하므로써 붕소(B) 농도가 각각 0, 0.5, 2.0, 4.0, 8.0 μ g/l인 용액을 만든다. 이 용액은 처음에는 청보라(bluish-violet)색이지만, 물이 첨가되면서 점차 적색을 나타내고 시간이 경과됨에 따라 다시 청보라색을 띄는데, B 농도가 증가할수록 청색을 나타낸다. 이 용액은 약 2시간 동안 정치시키면 발색이 완료되고, 용액을 clean room 내에 설치된 분광광도계를 이용하여 620 nm에서 흡광도를 측정한다. 측정된 UV 흡광도(absorbance)와 용액의 붕소 농도와와의 관계는 Fig. 1과 같다.

분석 방법. 분석을 위한 실험 장치는 Fig. 2와 같다. 장치 내부에 공기와 수분의 혼입을 막기 위해 고순도 Ar gas로 purge하고 실험 도중에도 Ar 분위기를 유지시키는데 gas 중의 미량 수분을 제거하기 위해 molecular sieve column(C-1)을 통과시키고 gas 중의 미량 B 불순물 혼입을 방지하기 위해 발색용액에 담긴 trap을 통과시킨다. 붕소화합물 흡착조에는 건조된 45 mesh 크기 이상의 NaCl 0.2648 g(TCS 시료의 0.2 wt.%)이 담긴 400 ml beaker를 넣어 두고 여기에 TCS 저장용기를 Ar으로 가압시켜 100 ml TCS를 이송시킨다. NaCl-TCS 혼합물은 Teflon제 magnetic bar로 30분간 교반시키는데 이 때

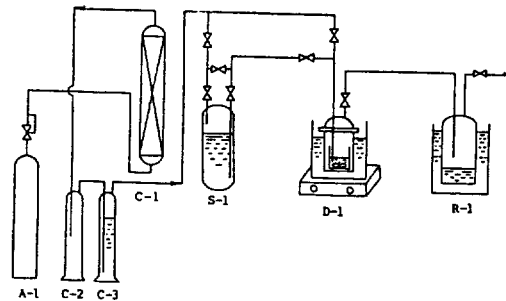


Fig. 2. Adsorption apparatus for the analysis of boron in TCS (A-1: Ar gas cylinder, C-1: molecular sieve column, C-2: trap, C-3: 황산-quinalizarin trap, S-1: TCS storage pot, D-1: adsorption beaker, R-1: recovered TCS condenser).

흡착조 외부는 TCS 증발 억제와 흡착 효율 증대를 위해 dry ice-acetone으로 냉각시킨다.

교반이 끝난 후 냉각 bath를 제거한 뒤 hot plate로 온도를 서서히 증가시켜 bp. 32℃인 TCS를 증발 제거하고 60℃까지 온도를 높여 TCS의 주 불순물인 STC(bp. 58℃)까지 제거하도록 한다. 이 때 증발된 TCS는 dry ice-acetone bath 내의 응축기(R-1)에서 회수한다. 흡착조 내부의 beaker에 잔유하는 NaCl-B 화합물 중 100 mg을 정량한 후 100 ml volumetric flask에 넣고 미리 준비된 발색시약 50 ml를 소량씩 서서히 가한다. 이 때 NaCl과 B 화합물은 발색시약에 용해되어 청보라색으로 변하는데 이 상태로 1시간 동안 정치시킨다. TCS를 접촉시키지 않는 100 mg의 NaCl도 위와 같은 방법으로 발색시약에 용해시켜 blank test 용으로 사용한다.

이와 같이 정치시킨 용액들에 증류수 5 ml를 약 5분에 걸쳐 냉각시키면서 각각 가한다. 물이 첨가되기 시작하면 처음에는 적색을 나타내고 B 함량이 많아질수록 청색을 띄는데 2시간 동안 정치시키면 발색이 끝난다. 이 용액들을 분광광도계를 이용 620 nm에서의 흡광도를 구하여 standard curve로부터 B 함량을 구한다. NaCl의 불순물 농축 성능을 확인하기 위해서는 응축기에 회수된 정제 TCS를 시료로 하여 다시 위와 같은 방법으로 분석한다.

TCS 정제 실험. PAN fiber를 2l 용기에 채우고 진공을 유지하면서 225±5℃로 4시간 가열하여 열처리 시킨다. 열처리가 진행되면서 흰색의 fiber가 노란색을 거쳐 orange-red색을 띠 다음 커피색 계

통의 갈색으로 변색한다. 열처리된 fiber를 $\phi 20 \times H 200$ mm 크기의 석영계 흡착 column에 채우고 TCS 50 ml를 투입하여 5시간 동안에 걸쳐 TCS 중의 B 화합물을 fiber에 흡착시킨다. 정제된 TCS는 회수하여 분석용으로 저장한다. 또 fiber column을 $135 \pm 5^\circ\text{C}$ 로 가열시키고 4 cc/min의 Ar gas를 통과시키면서 흡착된 B 화합물을 4시간에 걸쳐 탈착시킨다. 탈착된 B 화합물을 미리 TCS 50 ml가 들어 있는 dry ice-acetone으로 냉각된 TCS 용축기에 회수시켜 B 불순물을 농축시킨다. 이와 같이 불순물이 두배로 농축된 TCS와 정제된 TCS를 시료로 B 불순물 농도를 전항에 기술된 방법으로 분석한다.

DMA를 이용한 반도체급 TCS 중의 B 제거 실험은 DMA 0.2 ml를 TCS 120 ml에 첨가하여 60분간 교반하면서 DMA-B 화합물 복합체를 형성시킨 뒤 35°C 로 가열하여 TCS를 증발시킨다. 이 때 TCS 20 ml는 beaker에 남도록 하여 고비점 불순물의 증발을 방지한다. 증발된 TCS는 100 ml를 용축 회수한 다음 정제된 TCS의 B 농도는 전항에 기술된 방법으로 분석한다.

결과 및 고찰

NaCl을 TCS 중의 극미량 B 불순물의 농축, 분리 물질로 사용하는 제안된 방법에 따른 분석결과 반도체급 TCS 중의 B 농도는 6.1 ± 1.2 ppb($\mu\text{g/l}$)로 측정되었다. 또 NaCl의 B 불순물에 대한 선택적 흡착 능력과 제안된 분석 방법의 타당성을 입증하기 위해 시료 TCS를 0.2 wt.%에 해당되는 NaCl로 30분간 흡착 처리시킨 뒤 증발 및 용축을 통해 NaCl과 분리, 회수된 그대로 TCS를 앞에서와 같은 방법대로

NaCl을 이용 B 농도를 측정하였다. 이 결과 Table 1과 같이 NaCl로 1차 처리, 즉, 정제된 TCS에서의 B 농도는 0.2 ppb로 나타났다. 이 값은 620 nm에서의 absorbance 값으로 사용된 분광광도계 noise값이 zero-absorbance에서 0.001임을 고려하면 분석 과정에서 시료 TCS와 0.2 wt.%양의 NaCl과의 30분간 교반을 통해 TCS 중의 B 불순물 대부분이 Lewis 염기 성질의 NaCl 입자 표면에 선택적으로 흡착될 수 있음을 알 수 있다. 또 황산 medium 하에서의 boron-quinalizarin complex의 분광광도상의 측정에 있어 germanium, fluoride 및 산화제 등이 간섭 효과를 나타내지만 Na나 Cl 모두 간섭을 미치지 않고 있어¹⁵ NaCl을 이용한 TCS 중의 극미량 B 불순물의 농축, 분리는 효과적임이 분명하다. 따라서 황산-quinalizarin 방법 이외에 B 분석에 적용될 수 있는 curcumin 방법, carminic acid 방법 등에도 분석상에 간섭 효과를 나타내지 않는 NaCl을 이용한 고순도 TCS 중의 극미량 B 성분의 농축, 분리 방법을 적용할 수 있을 것이다.

본 연구에 사용된 반도체급 TCS의 제품 사양에 따르면 액상 TCS 중의 B 불순물 농도의 표시대신 TCS로부터 석출되는 다결정 Si을 다시 단결정 성장 과정을 거친 다음 photoluminescence 방법이나 저온 FTIR로 측정된 B 농도를 표시하고 있는데 그 값이 0.1 ppb 이하로 되어 있다. 따라서 본 분석결과로 유추해 보면 다결정 Si의 원료인 TCS 중의 B 불순물은 CVD에 의한 다결정 Si 증착과 단결정 성장 과정을 거치면서 1.6% 이하만 최종 제품에 잔류되는 것으로 볼 수 있다. 즉, 다결정 Si 제조에서 CVD 공정의 조업온도(약 1000°C)에서 수소와 함께 약 10 mole% 농도로 공급되는 TCS가 Si 표면에서 일어나는 열분해 또는 수소환원 반응 과정에서 B 불순물(주로 B 염화물)의 분해는 거의 없고 gas 형태로 성장중인 결정들 사이에 일부 흡착되어 있다가 그 중 일부가 단결정 성장 과정에서 B 원소 형태로 Si 격자 사이에 잔존한다고 해석할 수 있다.

TCS 제조 과정 중 미량 B 불순물 제거에 효과적인 것으로 잘 알려져 있는 Lewis 염기성 물질 중 DMA와 열처리된 PAN fiber를 이용하여 Table 2와 같이 TCS를 정제시킨 다음 B 농도를 분석한 결과 NaCl을 이용하는 경우와 거의 같은 값을 나타내었고

Table 1. Determination of boron traces in trichlorosilane

Sample*	Quantity (ml)	Boron concentration** ($\mu\text{g/l}$)
1	100	6.1 ± 1.2
2	98	0.2 ± 0.1

*1: Semiconductor-grade trichlorosilane (TCS), 2: TCS recovered after boron removal by NaCl from sample-1. **mean value with standard deviation (N=4).

Table 2. Boron concentration of trichlorosilane purified by various adsorbents for boron removal

Adsorbent material	TCS sample (ml)	Adsorbent quantity	Adsorption time (min.)	Boron conc'n (µg/l)
NaCl	98	0.2648 g	30	0.2±0.1
PAN ^a	50	0.6 dl	300	0.3±0.2
DMA ^b	120	0.2 ml	60	0.2±0.1

^aHeat-treated polyacrylonitrile fiber, ^bN,N-dimethyl aniline, ^cmean value with standard deviation (N=4).

모두 정제 효율이 뛰어난 것으로 보인다. 이 때 50 ml의 TCS로부터 PAN fiber에 흡착된 B 불순물들을 135°C에서 Ar gas를 이용 4시간 동안 탈착시키고 탈착되어 나오는 B 불순물들을 냉각 상태의 50 ml TCS에 농축시킨 다음 분석한 결과 B 농도가 11.0 ppb로 측정되었다. 이 값은 100 ml TCS 중의 B 불순물들 50 ml TCS에 2배 농축시킨 것에 해당된다. 그러므로 PAN fiber에 의한 B 불순물 흡착, 탈착이 완전하다고 가정하면 TCS 중의 B 농도가 평균 5.5 ppb인 것으로 알 수 있다. 이 값은 앞서 측정된 반도체급 TCS 중의 평균 농도 범위내에 포함되므로 NaCl을 이용한 습식 분석 방법의 효율성을 확인할 수 있다.

결 론

흡착분리 방법을 사용하여 TCS 중의 미량 붕소 농도를 측정하는 데에 NaCl이 효과적으로 이용될 수 있음을 확인하였다. TCS의 0.2 wt%에 해당하는 NaCl로 30분간 교반을 통해 NaCl 표면에 주로 염소 화합물인 B 불순물이 대부분 흡착되고 TCS로부터 분리된 NaCl-B 화합물 결합체는 silica gel 생성없이 황산-quinalizarin 발색 시약에 모두 녹아 분광광도법으로 620 nm에서 B 분석을 가능하게 해주었다. 반도체급 TCS 중의 B 농도는 평균 6.1 µg/l인 것으로 나타나는데 이러한 분석과정 중 NaCl-B 화합물 결합체로부터 분리 정제된 TCS의 B 농도는 0.2 µg/l로 나타나 NaCl이 열처리된 PAN fiber나 DMA와 같이 TCS 중의 미량 B 불순물을 제거할 수 있는

효과적인 Lewis 염기성 물질임이 확인될 수 있었다. 또 Na와 Cl이 분광광도 측정상에 간섭 효과를 나타내지 않아 curcumin 방법이나 carminic acid 방법으로도 미량 B 농도를 측정할 수 있을 것으로 기대된다.

본 논문은 동부산업과 과학기술처의 연구비 지원으로 수행된 연구의 결과임을 밝히며 지원기관에 감사드립니다. 또한 polyacrylonitrile fiber를 공급해 준 한일합섬연구소에도 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. K. V. Ravi, "Imperfection and Impurities in Semiconductor Silicon", p. 192, Wiley, N.Y., U.S.A., 1981.
2. C. S. Haas and R. A. Pellin, *Anal. Chem.*, **36**, 245 (1964).
3. D. R. Martin, *Chem. Rev.*, **34**, 461 (1944).
4. D. F. Boltz and H. K. L. Gupta, "Colorimetric Determination of Nonmetals-Chap. 1. Boron", eds. D. F. Boltz and J. A. Howell, p. 1, John Wiley & Sons, N.Y., U.S.A., 1978.
5. ASTM D3082-79, "Standard Test Methods for Boron in Water", p. 354 (1979).
6. J. G. Fish, US Patent 3, 682, 594 (1972).
7. F. A. Pohl and T. Hauskrecht, US Patent 3, 252, 752 (1966).
8. Technical Specification of Trichlorosilane, Solkathronic Chemicals Inc.