

= 단 신 =

근적외선 분광법을 이용한 고순도 SiCl_4 중의 미량 불순물 SiHCl_3 의 분석

박 찬 조 · 이 석 근*
한국화학연구원 분석실
(2001. 10. 15 접수)

Analysis of Trace Trichlorosilane in High Purity Silicon Tetrachloride by Near-IR Spectroscopy

Chan-Jo Park · Sueg-Geun Lee*

Chemical Analysis Laboratory, Korea Research Institute of Chemical Technology
P.O. Box 107, Yusong, Taejeon 305-600, Korea
(Received Oct. 15, 2001)

Abstract : The content of SiHCl_3 as a trace impurity in SiCl_4 was analyzed by Near IR spectrophotometer with optical fiber. The strong absorption bands of $5345 \sim 5116 \text{ cm}^{-1}$ and $4848 \sim 4349 \text{ cm}^{-1}$ were used for analysis of SiHCl_3 , and the detection limit of impurity SiHCl_3 was appeared to be 0.005 % in the spectrum. The quantitative analysis by Near IR spectrophotometry showed the analytical possibility of trace impurity in SiCl_4 without sample pre-treatment not only in the laboratory but also in the field.

Key words : near IR, optical fiber, silicon tetrachloride, trichlorosilane

1. 서 론

실리콘 반도체 소자의 중간체로서 사용되는 삼염화실란(SiHCl_3)의 제조과정에서 부산물로 얻어지는 사염화실리콘(SiCl_4)은 통신용 광섬유 제조의 원료로 이용되고 있다. 이러한 SiCl_4 의 순도는 SiHCl_3 , SiH_2Cl_2 및 SiH_3Cl 과 같은 불순물의 함량에 의해서 결정되며,^{1,3} 이들 수소를 포함하고 있는 불순물들은 광섬유 제조에 오염원일 뿐만 아니라^{4,5} 광섬유의 signal을 감소시킴으로써 결국에는 광섬유의 기능 저하를 초래하게 된다.^{6,7} 따라서 SiCl_4 중의 미량 불순물 성분인 SiHCl_3 , SiH_2Cl_2 및 SiH_3Cl 의 분석은 필수적이지만, SiCl_4 는 휘발성이 크고 가수분해되기 쉬우며 공기중의 습기와 반응하여 부식성

이 강한 HCl을 생성하기 때문에 시료의 취급과 분석을 하는데 많은 어려움이 있다.

일반적으로 미량 불순물 성분인 SiHCl_3 , SiH_2Cl_2 및 SiH_3Cl 의 분석 방법으로는 적외선 분광법을 이용한 방법이 많이 사용되고 있다.^{8,9} 그러나 이 방법은 시료를 다루기에 매우 불편할 뿐만 아니라 Mid-IR 영역($4,000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$)을 이용한 분석은 이들 분자의 진동이 높은 진동수에서 IR 전이가 약하게 일어나기 때문에 여러 가지 문제점을 안고 있다. 즉, Rand는 스테인레스 스틸로 제작한 10 cm 길이의 액체 시료 분석용 셀을 사용하여 SiCl_4 및 GeCl_4 에서 수소에 의한 불순물을 ppm 수준까지 측정하였다.⁸ Kometani는 1 mm AgCl window가 부착된 직경이 2.5 cm인 스테인레스 스틸로 제작한 액체 시료 분석용 셀을 사용하여 SiCl_4 중에 포함된 -OH, Si_2OCl_6 , SiHCl_3 및 HCl을 분석하였다.¹ Zhu Xinfang은 ZnS window가 부착된 10 cm 길이의 스테인레스 스틸로

* Corresponding author
Phone : +82+(0)42-860-7710, Fax : +82+(0)42-860-7704
E-mail : leesg@pado.kRICT.re.kr

제작한 액체 시료 분석용 셀을 사용하여 고순도 SiCl_4 중에 존재하는 미량 SiHCl_3 의 정량분석 방법을 최근에 발표한 바 있다.¹⁰ 이와 같이 Mid-IR 영역에서의 분석 방법은 고가의 특수한 재질의 시료 셀이 필요하다. 그럼에도 불구하고 시료를 다루기에 매우 편리한 optical fiber가 연결된 근적외선 분광법을 이용한 고순도 SiCl_4 중의 SiHCl_3 , SiH_2Cl_2 및 SiH_3Cl 의 미량 불순물 정량분석 방법은 아직까지 알려진 바 없다.

따라서 본 연구에서는 시료를 특별히 전처리 하지 않고 고체, 액체 및 기체 상태 그대로 직접 분석이 가능한 optical fiber를 이용한 근적외선 방법을 이용하여 SiCl_4 중에 포함된 미량의 SiHCl_3 불순물을 분석하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 기기 및 분석 조건

본 연구에서 사용한 Near IR은 Bruker사 VECTOR 22/N FT-NIR spectrophotometer를 사용하였으며, 건조한 고순도 아르곤 가스로 기기 내부를 항상 purge시켜 수분의 영향을 최소화한 상태를 유지하였다. 시료 분석은 InGaAs 검출기가 부착된 근적외선 분광기의 12000~4000 cm^{-1} 영역에서 resolution 4 cm^{-1} , gain 1 및 scan 수 64의 분석조건에서 optical fiber를 이용하여 측정하였다.

2.2. 실험 장치 및 시약

본 연구에 사용한 표준 물질 및 시료의 저장 용기는 한국화학연구원에서 특수 제작한 테프론 cock이 연결된 Pyrex 유리 용기를 사용하였으며, 저장할 때에는 항상 5 $^{\circ}\text{C}$ 냉장고에 보관하였다. 검량곡선 작성을 위한 표준 용액 및 시료 용액의 조제 시에는 표준물질이 들어있는 저장용기를 글로브 박스로 옮긴 다음 수 시간 동안 방치하여 안정화시킨 후에 표준 물질 및 시료를 20 ml 석영제 용기에 옮기고 작업하였다. 모든 실험은 공기 중의 수분에 의한 영향을 방지하기 위하여 항상 15 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지된 글로브 박스 안에서 진행하였으며, 글로브 박스 내부에 실리카겔 및 제올라이트 같은 흡수제를 비치하고 건조한 고순도 아르곤 가스로 계속 purge시켜 글로브 박스 내부의 습도를 2% 이하로 유지하였다. 본 실험에 사용한 시약은 Soolkatronic사에서 구입한 순도 99.95%의 SiCl_4 및 SiHCl_3 을 정제하지 않고 그대로 사용하였으며, 사용 후에는 건조한 고순도 아르곤 가스로 3 ~ 4 분간 purge시켜 보관하였다.

2.3. 표준용액의 조제 및 Near IR 분석

고순도 아르곤 가스를 purge한 글로브 박스 안에서 20 ml 석영제 빈 용기의 무게를 잰 다음 약 15 g의 SiCl_4 를 용기 안에 넣고 정확한 무게를 단다. 여기에 2 g의 SiHCl_3 을 넣고 뚜껑을 닫아 밀봉하여 균일하게 혼합한 후 다시 무게를 정확하게 잰다. 이렇게 얻어진 용액을 본 실험의 모액(11.9%)으로 사용하였다. 다시 표준용액을 조제하기 위하여 약 15 g의 SiCl_4 를 석영제 빈 용기에 넣고 무게를 잰 다음 각각 다른 양의 모액을 넣고 뚜껑을 닫아 공기중의 수분과 접촉하지 않게 밀봉한 상태에서 균일하게 혼합하여 SiHCl_3 의 농도가 0.005 ~ 1.13% 범위가 되도록 하여 표준용액을 조제하였다. 이러한 방법으로 조제한 표준용액 및 시료용액은 분석하기 전에 pH paper를 이용하여 화합물의 누출 여부를 확인한 후, optical fiber가 연결된 근적외선 분광기를 사용하여 SiCl_4 중의 미량의 SiHCl_3 을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. SiHCl_3 의 근적외선 스펙트럼

시료를 공기 및 수분과 접촉하지 않는 밀봉한 상태에서 optical fiber가 연결된 근적외선 분광기를 이용하여 측정된 SiHCl_3 표준물질의 근적외선 흡수 스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 근적외선 영역에서의 SiHCl_3 의 특성 흡수 띠는 7305, 6540, 5210 및 4440 cm^{-1} 영역에서 나타남을 알 수 있다. 5210 및 4440 cm^{-1} 영역에서 나타나는 2개의 강한 흡수 띠를 SiHCl_3 의 분석에 적용하였으며, 7305 및 6540 cm^{-1} 영역의 흡수 띠는 너무 작게 나타나 분석에 이용하지 않았다.

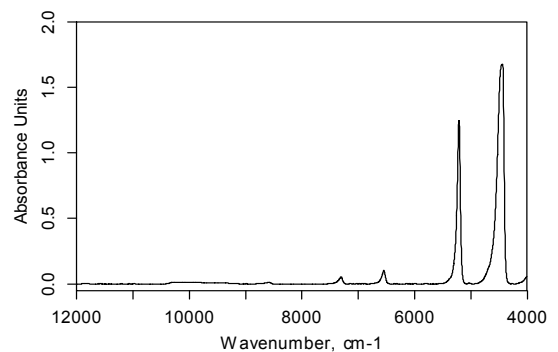


Fig. 1. Near IR spectrum of trichlorosilane(SiHCl_3).

3.2. SiHCl₃의 표준 검량곡선

각각 다른 농도에서 측정된 SiHCl₃ 표준물질 용액의 근적외선 스펙트럼을 Fig. 2에 나타냈으며, 농도가 증가하면서 흡수 띠의 강도가 비례적으로 증가함을 알 수 있다. 또한 Mid-IR 영역의 2260 cm⁻¹에서 나타나는 SiH의 overtone peak(4848 ~ 4349 cm⁻¹)에서 측정된 0.005 ~ 1.14% 농도의 SiHCl₃ 표준용액의 검정곡선을 Fig. 3에 나타냈으며, 그림에서 보듯이 SiHCl₃의 농도와 근적외선 강도는 일직선 관계가 있음을 알 수 있다. 동일 표준용액을 각각 3회씩 반복 측정하여 얻은 결과치를 평균하여 검량선 작성의 데이터로 이용하였으며, 근적외선 방법에 의하여 측정된 SiHCl₃ 표준용액의 검출한계는 0.005%(50 mg/kg)였다. 따라서 고순도 SiCl₄ 시료 중의 미량의 불순물인 SiHCl₃에 대한 함량은 표준용액의 검정 곡선과 미지 시료의 흡수 띠의 강도를 비교 분석하여 계산하였다.

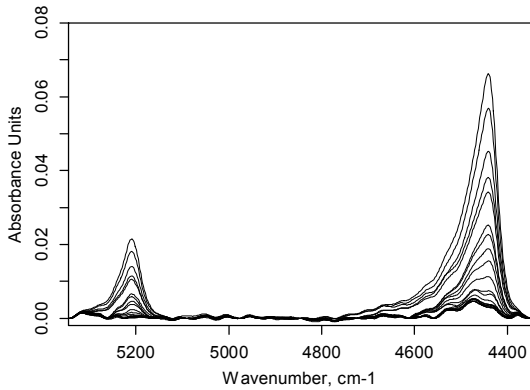


Fig. 2. Near IR spectra of 0.001 ~ 1.14% trichlorosilane (SiHCl₃) in silicon tetrachloride(SiCl₄).

3.3. 시료의 분석결과

근적외선 방법에 의한 정량 분석의 정확성을 확인하기 위하여 농도를 알고 있는 0.01%의 SiHCl₃ 시료를 미지 시료로 사용하여 분석을 한 결과치는 0.0105%의 값을 얻었으며, 이 농도의 값은 실제의 SiHCl₃ 농도와 잘 일치함을 보여 주었다. 따라서 본 연구에서 사용한 근적외선 분광기의 검출한계인 15 mg/kg 정도의 SiHCl₃ 분석도 기기의 gain 및 resolution을 증가시키고 scan 수를 수백회 증가시킴으로서 쉽게 달성할 수 있을 것으로 사료된다. 실제로 본 연구에서 사용한 SiCl₄ 시료 중의 SiHCl₃의 분석 시 단지 scan 수만을 수백회 증가하여 측정된 결과 50 mg/kg 정도의 농도까지 정확하게 분석할 수 있었다. 즉, 검정곡선과 시료의 스펙트럼과의 비교를 통한 미량분석이 가능하게 됨으로써 공기 중에서 불안정하거나 취급이 불가능하였던 시료들도 분석할 수 있는 최선의 분석방법이 될 것으로 생각된다.

4. 결 론

Optical fiber가 연결된 근적외선 분광기를 사용하여 SiCl₄ 중의 미량 불순물인 SiHCl₃의 함량을 정량적으로 분석하였다. 즉, 5345 ~ 5116 cm⁻¹ 및 4848 ~ 4349 cm⁻¹ 영역에서 나타나는 SiHCl₃의 강한 흡수 띠를 비교 분석하였으며, 이때 SiHCl₃ 농도는 0.005%(50 mg/kg) 까지 검출 할 수 있었다.

본 연구결과 근적외선 정량분석 방법은 SiCl₄ 중에 포함된 불순물을 미량 분석할 수 있는 가능성을 보여 줌으로서 실험실에서 뿐만 아니라, 수 미터의 긴 라인으로 연결된 optical fiber를 사용하면 생산현장에서

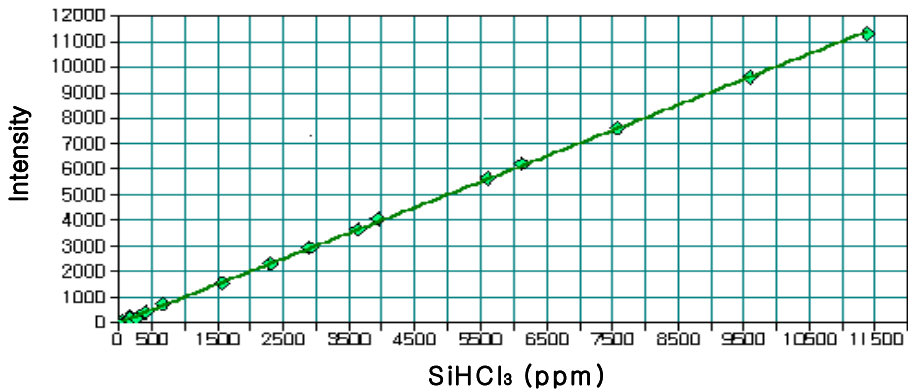


Fig. 3. Calibration curve of trichlorosilane(SiHCl₃).

도 특별한 시료의 전처리 없이 직접 분석이 가능할 것으로 생각된다. 따라서 근적외선 분석방법은 SiCl_4 를 생산하는 현장 라인에서 SiHCl_3 의 함량을 감시하는 효과적인 분석방법으로서 활용될 수 있을 것으로 생각된다.

참고 문헌

1. T. Y. Kometani, D. L. Wood and J. P. Luongo, *Anal. Chem.*, **59**, 1089 (1987).
2. V. V. Koyolev, N. T. Shokina and T. A. Lifanova, *Ural. Konf. Spektrosk. (Russ.)*, **2**, 157, (1971).
3. D. L. Wood, J. P. Luongo and S. S. Debala, *Anal. Chem.*, **53**, 1967 (1981).
4. M. Horiguchi, H. Osanai, *Electron. Lett.*, **12**, 310 (1976).
5. H. Osanai, T. Shioda, T. Moriyama, S. Aroki, M. Horiguchi, T. Izawa and H. Takata, *Electron. Lett.*, **12**, 549 (1976).
6. D. B. Keck, P. C. Schultz and F. Zimer, *Appl. Phys. Lett.*, **21**, 215 (1972).
7. D. B. Keck, A. R. Tynes, *Appl. Opt.*, **11**, 1502 (1972).
8. M. J. Rand, *Anal. Chem.*, **35**, 2126, (1963).
9. D. L. Wood, T. Y. Kometani, and J. P. Luongo, *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 638 (1979).
10. X. Zhu, B. Li and Q. Zhang, *Spect. and Spect. Anal.*, **14(2)**, 35 (1994).