ANALYTICAL SCIENCE & TECHNOLOGY
Vol.15, No.1, 87-90, 2002
Printed in the Republic of Korea

= 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, Yusung, 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 ~ 5116 cm^{-1} and 4848 ~ 4349 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 삼염화 실란($SiHCl_3$)의 제조과정에서 부산물로 얻어지는 사염화 실리콘($SiCl_4$)은 통신용 광섬유 제조의 원료로 이용되고 있다. 이러한 $SiCl_4$의 순도는 $SiHCl_3$, SiH_2Cl_2 및 SiH_3Cl과 같은 불순물의 함량에 의해서 결정되며,[1-3] 이들 수소를 포함하고 있는 불순물들은 광섬유 제조에 오염원일 뿐만 아니라[4-5] 광섬유의 signal을 감소시킴으로서 결국에는 광섬유의 기능 저하를 초래하게 된다.[6-7] 따라서 $SiCl_4$ 중의 미량 불순물 성분인 $SiHCl_3$, SiH_2Cl_2 및 SiH_3Cl의 분석은 필수적이지만, $SiCl_4$는 휘발성이 크고 가수분해되기 쉬우며 공기중의 습기와 반응하여 부식성이 강한 HCl을 생성하기 때문에 시료의 취급과 분석을 하는데 많은 어려움이 있다.

일반적으로 미량 불순물 성분인 $SiHCl_3$, SiH_2Cl_2 및 SiH_3Cl의 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 ~ 400 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 부착된10 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 분석방법은 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_3Cl의 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. 실 험

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 ℃ 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 ℃로 유지된 글로브 박스 안에서 진행하였으며, 글로브 박스 내부에 실리카겔 및 제올라이트 같은 제습제를 비치하고 건조한 고순도 아르곤 가스로 계속 purge시켜 글로브 박스 내부의 습도를 2% 이하로 유지하였다. 본 실험에 사용한 시약은 Soolkatronic 사에서 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 유무를 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 측정한 $SiHCl_3$ 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.

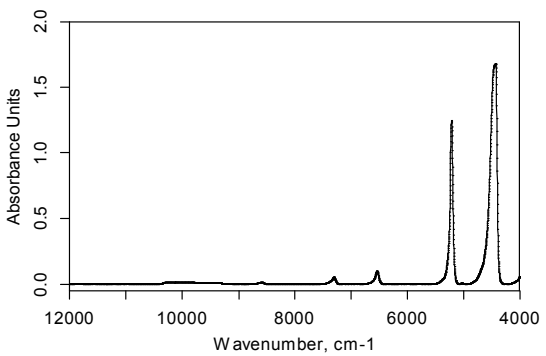

Fig. 1. Near IR spectrum of trichlorosilane($SiHCl_3$).

3.2. $SiHCl_3$의 표준 검량곡선

각각 다른 농도에서 측정한 $SiHCl_3$ 표준물질 용액의 근적외선 스펙트럼을 *Fig*. 2에 나타냈으며, 농도가 증가하면서 흡수 띠의 강도가 비례적으로 증가함을 알 수 있다. 또한 Mid-IR 영역의 2260 cm^{-1}에서 나타나는 SiH의 overtone peak(4848 ~ 4349 cm^{-1})에서 측정한 0.005 ~ 1.14% 농도의 $SiHCl_3$ 표준용액의 검정곡선을 *Fig*. 3에 나타냈으며, 그림에서 보듯이 $SiHCl_3$의 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 측정한 $SiHCl_3$ 표준용액의 검출한계는 0.005%(50 mg/kg) 였다. 따라서 고순도 $SiCl_4$ 시료 중의 미량의 불순물인 $SiHCl_3$에 대한 함량은 표준용액의 검정 곡선과 미지 시료의 흡수 띠의 강도를 비교 분석하여 계산하였다.

3.3. 시료의 분석결과

근적외선 방법에 의한 정량 분석의 정확성을 확인하기 위하여 농도를 알고 있는 0.01%의 $SiHCl_3$ 시료를 미지 시료로 사용하여 분석을 한 결과치는 0.0105%의 값을 얻었으며, 이 농도의 값은 실제의 $SiHCl_3$ 농도와 잘 일치함을 보여 주었다. 따라서 본 연구에서 사용한 근적외선 분광기의 검출한계인 15 mg/kg 정도의 $SiHCl_3$ 분석도 기기의 gain 및 resolution을 증가시키고 scan 수를 수백회 증가시킴으로서 쉽게 달성할 수 있을 것으로 사료된다. 실제로 본 연구에서 사용한 $SiCl_4$ 시료 중의 $SiHCl_3$의 분석 시 단지 scan 수만을 수백회 증가하여 측정한 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 생각 된다.

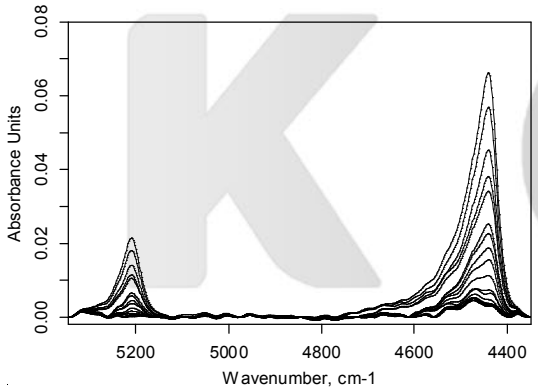

Fig. 2. Near IR spectra of 0.001 ~ 1.14% trichlorosilane ($SiHCl_3$) in silicon tetrachloride($SiCl_4$).

4. 결 론

Optical fiber가 연결된 근적외선 분광기를 사용하여 $SiCl_4$ 중의 미량 불순물인 $SiHCl_3$의 함량을 정량적으로 분석하였다. 즉, 5345 ~ 5116 cm^{-1} 및 4848 ~ 4349 cm^{-1} 영역에서 나타나는 $SiHCl_3$의 강한 흡수 띠를 비교 분석하였으며, 이때 $SiHCl_3$ 농도는 0.005%(50 mg/kg) 까지 검출 할 수 있었다.

본 연구결과 근적외선 정량분석 방법은 $SiCl_4$ 중에 포함된 불순물을 미량 분석할 수 있는 가능성을 보여줌으로서 실험실에서 뿐 만 아니라, 수 미터의 긴 라인으로 연결된 optical fiber를 사용하면 생산현장에서

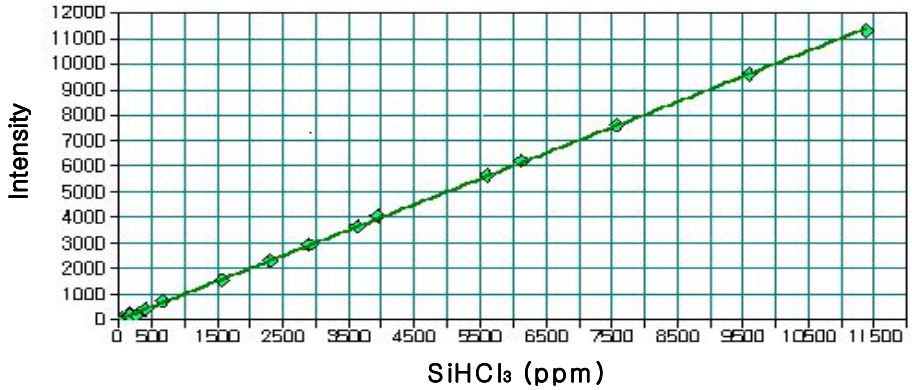

Fig. 3. Calibration curve of trichlorosilane($SiHCl_3$).

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).

KCI