Printed in the Republic of Korea

ANALYTICAL SCIENCE & TECHNOLOGY

Vol. 29, No. 5, 219-224, 2016

http://dx.doi.org/10.5806/AST.2016.29.5.219

# Optimization of solid phase extraction and simultaneous determination of trace anions in concentrated hydrofluoric acid by ion chromatography

**Suk-Hwan Yoon[1], Dong-ho Jo[1], Hyun-Ji Kim[1] and Ho-Sang Shin[2,★]**

[1]*Soulbrain Co.,Ltd., Gongdan-Gil, Gongju, Chung-Nam 32598, Korea*

[2]*Department of Environmental Education, Kongju National University, Gongju, Chung-Nam 32588, Korea*

(Received September 19, 2016; Revised October 4, 2016; Accepted October 13, 2016)

# 불산 중 극미량 음이온 분석을 위한 고상 추출법 및 이온크로마토그래프를 이용한 동시분석법 확립

**윤석환[1] • 조동호[1] • 김현지[1] • 신호상[2,★]**

[1]솔브레인, [2]공주대학교

(2016. 9. 19. 접수, 2016. 10. 4. 수정, 2016. 10. 13. 승인)

**Abstract:** A sensitive method to detect trace anions in hydrofluoric acid (HF) by solid-phase extraction (SPE) clean-up and ion chromatography (IC) was described. Fluoride in HF solution was eliminated with solid-phase extraction, and residual fluoride, acetate, chloride, bromide, nitrate, phosphate and sulfate were consecutively separated with IC. The SPE parameters (selection of adsorbent, sample volume and pH, elution solvent and its volume) were optimized and selected. The removal effect of fluoride in HF solution was the best on Oasis WAX column, and the optimum conditions (1.0 mL of 25 % HF solution and 50 mM ammonium acetate 5 mL as elution solvent) were established by the variation of parameters. Under the established condition, the method detection limits of chloride, bromide, nitrate, phosphate, and sulfate were 0.04~0.30 μg/L in 25 % HF solutions (w/w) and the relative standard deviation was less than 5 % at concentrations of 20.0 and 40.0 μg/L. The concentrations of anions in a 25 % HF had detectable levels of 4.2 to 47.5 μg/L. The method was sensitive, reproducible and simple enough to permit the reliable routine analysis of anions in HF solution used in the process of producing semiconductors.

**요 약**: 불산 중 극미량 음이온의 고상추출과 이온크로마토그래프를 이용한 고감도 분석법이 개발되었다. 불산 중 불소이온이 고상에 의해 제거하였고 이어서 음이온 ($F^-$, $CH_3COO^-$, $Cl^-$, $Br^-$, $NO_3^-$, $PO_4^{3-}$, $SO_4^{2-}$)들이 이온크로마토그래프를 이용하여 연속적으로 분리하였다. 고상 추출법에 영향을 주는 각 인자들 (흡착제의 선택, 시료의 부피 및 pH, 용출 용액과 용출용액의 부피)을 결정하였으며 그 결과 흡착제로서 Oasis WAX 컬럼이 가장 우수하였고 1.0 mL의 시료부피, 용출용액으로 50 mM 초산암모늄염 5 mL

★ Corresponding author
Phone : +82-(0)41-850-8811 Fax : +82-41-850-8998
E-mail : hshin@kongju.ac.kr

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons. org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

가 분리능에서 가장 우수하였다. 개발한 방법에 의한 음이온 ($Cl^-$, $Br^-$, $NO_3^-$, $PO_4^{3-}$, $SO_4^{2-}$)들의 방법검출한계는 25 % 불산용액 (w/w) 중에 0.04~0.30 μg/L의 범위를 보였고 정밀도는 20.0와 40.0 μg/L의 농도에서 5 % 이내를 보였다. 한 제조회사에 의한 25 % 불산 중 음이온의 4.2에서 47.5 μg/L의 범위로 모두 검출되었다. 이 방법은 시험절차가 간단하고, 재현성 및 감도가 좋아서 반도체회사에서 불산 중 음이온 불순물을 정도 관리하는데 매우 유용한 방법이 될 것으로 판단된다.

**Key words:** solid-phase extraction, anion, ion chromatography, hydrofluoric acid.

## 1. 서 론

반도체는 전자제품에서부터 통신기기, 전장 분야에까지 다양하게 우리 생활 가운데 사용되고 있으며, 그 기술 또한 발달되어 더 작고 많은 정보들을 담을 수 있는 모습으로 변화되고 있다. 최근 반도체산업의 고집적화, 고속화, 미세화, 대용량화에 따라 반도체 공정에 사용되는 약품들에 대해 불순물이 극미량으로 존재하는 초고순도수준이 요구되고 있는 추세이다. 현재 반도체 소자 제조 공정은 약 400단계의 제조 공정을 가지고 있으며 이들 중 적어도 20 % 이상의 공정이 웨이퍼의 오염을 막기 위한 세정공정과 표면 처리 공정으로 이루어져 있다.[1]

반도체에 있는 오염물질을 제거하는 방법에는 습식세정법과 건식세정법이 있으며 사용되는 시약은 주로 미세입자 제거에 이용되는 ammonium peroxide mixture (APM), 유기물 폴리머 제거에 사용되는 sulfuric acid peroxide mixture (SPM), 금속 불순물을 주로 제거하는 hydrochloric acid peroxide mixture (HPM), hydrofluoric acid peroxide mixture (FPM)가 있으며 또한 산화막 제거에 이용되는 diluted HF (DHF), buffered HF (BHF), 오존불산 등 과산화수소($H_2O_2$)를 포함하지 않는 불산(HF)계 용매도 있다.[1-2]

반도체산업에서 사용되는 여러 시약 중 HF은 반도체 제조 시 사용되는 화공약품으로 실리콘 웨이퍼의 표면 세정, 화학기상증착 (CVD, chemical vapor deposition) 공정 전후 산화막 식각 및 표면세척 그리고 금속배선 공정의 실리콘 웨이퍼 표면 세정에 사용되고 있다. HF 중 존재하는 음이온들은 웨이퍼 표면에 있는 산화물 층의 부식을 초래하는 주요 원인이 되므로 음이온 불순물에 대한 평가가 반드시 필요하다.[3-5]

음이온을 분석하는 방법으로는 습식분석과 이온크로마토그래피(IC)를 활용하는 방법이 있으며 습식분석에 비해 상대적으로 분석시간이 짧고 동시에 여러 이온을 분석할 수 있고, 재현성이 좋은 IC를 이용한 분석법들이 많이 소개되고 다양한 매질에서 음이온을 분석하기 위한 다양한 방법이 연구되고 있다.[4-6] 그러나 HF와 같이 고농도의 음이온 매질에서 다른 잔류 음이온들을 분석하기 위해서는 이온크로마토그래피법 분리능 등에 많은 어려움을 갖고 있는 것이 현실이다.[6-7] 현재까지 반도체 시약인 HF 중의 음이온을 분석하기 위한 연구는 매우 적은 사례가 발표되어 있다.[8] 그 중 하나는 2차원 크로마토그래피를 이용하여 음이온을 측정하는 방법으로 25 % HF내에서 염소이온의 방법검출한계 (MDL, method detection limit)값은 0.64 μg/L로 소개되고 있다.[8] 다른 연구에서는 0.25 % HF 시약에 존재하는 chloride, sulfate, phosphate, bromide 이온을 직접주입방법으로 0.04~0.08 mg/L 의 농도까지 검출할 수 있어 현재 반도체급 HF에서 음이온의 허용농도 수 μg/L을 만족시키지 못하고 있다.[8]

본 연구에서는 기존의 IC에 추가적인 시스템을 설치하지 않고 25 % HF 내에 미량으로(μg/L 이하) 존재하는 음이온 불순물을 검출하기 위해 고체상 추출법 (SPE, solid phase extraction)[9-11]을 활용하여 HF 중 불소이온($F^-$)을 선택적으로 제거한 후 IC에서 음이온들을 분리 정량하는 데 목적이 있다.

## 2. 실험 방법 및 기구

### 2.1. 표준물질, 시약 및 기구

시료의 전처리를 위해 사용된 SPE 카트리지는 Phenomenex사의 strata-X-AW (3 mL, 6 mL, 12 mL)와 Waters사의 Oasis WAX (6 mL)을 사용하였으며 SPE 전처리 조건을 확인하는 과정에서 메탄올 (HPLC grade, Burdic & Jackson), 아세트산암모늄 (99 %, Fluka), 암모니아수 (28 %, Sigma-Aldrich)을 구매하여 사용하였다. IC 이동상은 액체크로마토그래피용 (HPLC 등급) 수산화암모늄 용액(50 %, Sigma-Aldrich)을 희석한 것과 탄산나트륨 완충용액를 이동상으로 사용하였다. 정량 및 회수율 측정은 $F^-$, $Cl^-$, $NO_3^-$, $PO_4^{3-}$, $SO_4^{2-}$ 음이온

표준물질 (100 mg/L Muli STD & 1000 mg/L Single STD, AccuStandard)을 이용하여 확인하였다.

### 2.2. 시료의 종류

분석을 위한 고순도 HF은 25 % HF로 훽트(주)에서 생산하는 제품을 사용하였으며, 음이온의 검출 및 회수율 측정을 위해 상기 제품에 표준물질을 첨가하는 방법으로 실험이 진행되었다.

### 2.3. 시료의 전처리

시료는 테프론 재질의 250 mL 비커에 25 % HF를 덜어 분석에 사용하였다. 전처리 과정에서 필요한 세척용 시약 (50 mM 아세트산암모늄)과 용리용 시약 (5 % 암모니아수)을 각각 100 mL씩 준비하여 사용하였다. 전처리 과정을 진행하기 위해 진공 manifold를 준비하고 SPE 카트리지를 연결한 후 메탄올과 물을 각각 2 mL 흘려 충진물을 안정화 시킨 다음 25 % HF 시료 1 mL를 첨가 한 후 5 mL의 50 mM 아세트산암모늄을 흘려 고농도의 HF를 제거하고 4 mL의 5 % 암모니아수를 흘려 최종 목적물질을 받아낸다.

### 2.4. 기기조건

IC 분석실험을 위해 자동중화장치 (SPM, sample pretreatment module), 자동시료주입장치 (830 Advanced sample processor), 전도도 검출기(Model-819)로 구성된 Profic 940 IC (Metrohm, Model-940)를 사용하였다. 컬럼은 Metrosep A Supp 5, 5 μm, 4.0 × 250 mm (Metrohm)을 사용하였으며 시료의 주입량을 늘리기 위해 250 μL sample loop를 사용하였다. 이동상은 HPLC 등급의 수산화나트륨 용액 (50 %, Sigma-Aldrich)을 희석한 것과 탄산나트륨 완충용액을 이동상으로 사용하였다. 정량 및 회수율 측정은 $F^-$, $Cl^-$, $NO_3^-$, $PO_4^{3-}$, $SO_4^{2-}$ 음이온 표준물질 (100 mg/L Muli STD & 1000 mg/L Single STD, AccuStandard)을 이용하여 확인하였다(*Table* 1).

*Table* 1. Instrumental condition of IC

| Parameter | Conditions |
|---|---|
| Column | Metrosep Supp 5, 5 μm, 4.0 × 250 mm |
| Eluent | 2.50 mM $Na_2CO_3$ + 0.78 mM $NaHCO_3$ |
| Flow rate | 0.7 mL/min |
| Sample volume | 250 μL |
| Column Temperature | 30 °C |
| Conductivity detector | 0.8~1.3 μs/cm |

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. SPE 성능 비교 및 조건 최적화

SPE 카트리지는 음이온 카트리지로서 가장 많이 사용하는 Strata X-AW (Phenomenex)와 Oasis WAX (Waters) 제품을 비교 확인하였다. 25 % HF에 음이온 표준용액이 17 mg/L 농도로 첨가시킨 시험용 시료를 사용하여 실험을 진행 하였으며, 100 mM 아세트산암모늄을 세척용매로, 5 % 암모니아수를 적재용매로 사용하였다.

본 실험은 중화장치를 도입없이 HF의 간섭을 제거하는 목적으로 실험하여서 극미량의 분석이 어려워 분석 이온이 고농도가 첨가된 25 % HF를 시료로 사용하였으며, 각 결과에서 25 % HF에 대한 공시료의 농도를 빼주고 계산하였다.

표준용액을 첨가한 25 % HF 1mL를 시료로 하여 각 SPE 카트리지에 대한 실험을 진행한 결과, 각 회수율은 Strata X-AW의 경우 73.5~80.8 %로 Oasis WAX는 81.6~107 %으로 확인되어 SPE 카트리지로는 Oasis WAX (Waters)를 사용하기로 하였다(*Table* 2).

SPE 시료의 첨가, 세척 및 용출 조건을 확립하기 위해 세부조건을 바꾸어가며 시험을 진행하였다. 25 % HF에 각 음이온들의 농도가 약 17 mg/L가 되도록 첨가한 후 $F^-$ 제거 효과를 시험하였다.

시료의 첨가 부피의 적정량 조사를 위해 25 % HF 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 mL를 SPE 카트리지에 각각 부하한 후 5 % 암모니아수 4 mL로 용출시켜 40 배 희석한 다음 IC를 사용하여 각 이온들을 측정하였다. 용출액을 바로 IC 로 주입할 경우 고농도의 암모니아수로 인해 기기의 바탕선이 증가하여 측정이온들이 검출되지 않는 어려움이 있었다. 따라서 측정이온들의 분석을 위해 용출액을 희석하여 IC 에 주입하였다.

위의 시료부피에서 $F^-$가 대부분 제거되나 시료의 부피가 증가함에 따라 측정이온들과의 분리능이 좋지 않아져서 분석이온들이 함께 제거되는 양상이 보이며

*Table* 2. Recovery test for the establishment of optimum extraction conditions using SPE cartridge (n=3)

| Compounds | Strata X-AW | Oasis WAX |
|---|---|---|
| $Cl^-$, | 73.5 ± 1.5 | 81.6 ± 0.9 |
| $Br^-$, | 77.7 ± 1.0 | 89.5 ± 1.4 |
| $NO_3^-$, | 80.8 ± 1.7 | 106 ± 2 |
| $PO_4^{3-}$, | 76.3 ± 1.2 | 94.4 ± 1.0 |
| $SO_4^{2-}$ | 79.6 ± 0.4 | 107 ± 1 |

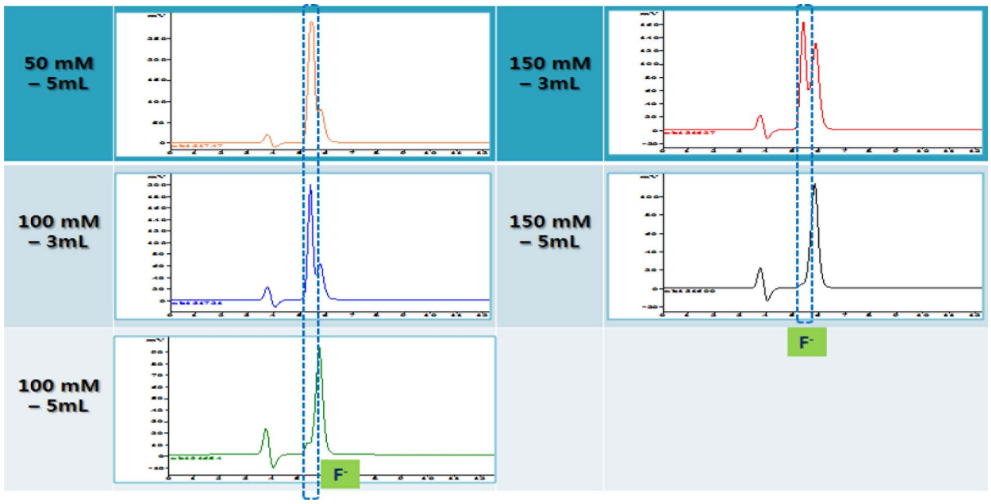


*Fig.* 1. Fluoride removal effect according to washing solvent type, concentration and volume (acetate peak is at the right site of fluoride peak).

회수율이 낮아지므로 시료의 부피는 1 mL가 적절한 것으로 판단하였다.

적절한 정제용액의 종류를 선택하기 위해 50, 100, 150 mM 아세트산암모늄과 50, 100, 150 mM 포름산을 비교하였다. 용출용매의 부피는 3과 5 mL 사용하여 HF 제거율을 확인하였다. 아세트산암모늄의 경우 농도가 진해질수록 HF의 제거효율은 높아지나, 아세트산염의 감도도 증가하는 경향을 보였다(*Fig.* 1). 포름산의 경우 $F^-$와 포름산의 peak가 분리되지 않아 HF 제거 효율을 확인할 수 없었다. 따라서 정제용매로서 50 mL 아세트산암모늄을 5 mL 흘려주는 조건을 선택하였다. 이 경우에도 $F^-$와 일부 겹치나 $F^-$의 제거율만 계산하고 최종적으로는 $F^-$을 정량하는 것이 아니어서 더 이상의 분리를 시도하지 않고 최적조건으로 결정하였다.

일반적으로 용출 용매로 암모니아수를 가장 많이 사용하여 왔기 때문에 용출용매는 고정시키고 적정 농도 및 부피를 결정하기 위해 음이온들이 첨가된 HF 시료를 사용하여 시험을 하였다. 암모니아수의 농도를 각각 2 %, 5 %, 7 %농도로 준비하였고 용매의 부피는 3~5 mL로 변화시켰을 때에 5 % 암모니아수 4 mL가 가장 높은 회수율 (94.21~96.40 %)을 얻을 수 있었다.

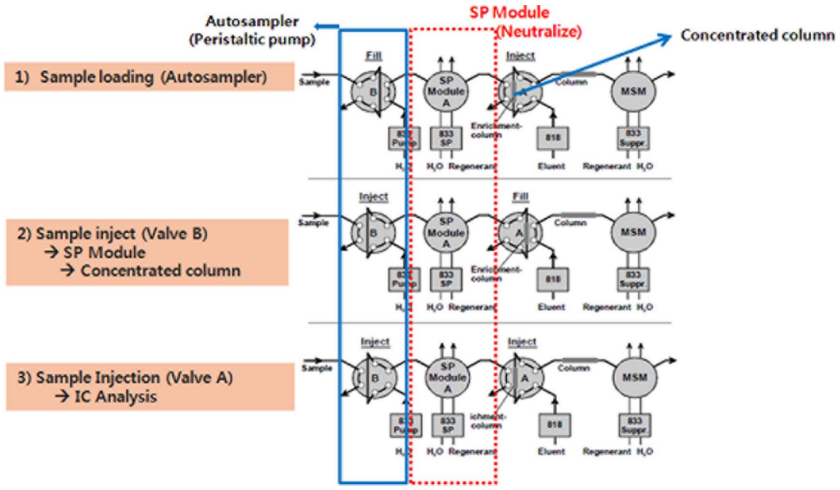


*Fig.* 2. Process of sample pretreatment module.

### 3.2. IC 조건

#### 3.2.1. SPM

SPE 전처리조건 중 $F^-$의 제거율 확인 실험을 위해서는 HF를 고농도로 첨가한 후 희석하여 측정하였으나 일반 IC에서는 반도체급 시약의 관리를 위한 수 μg/L 수준의 검출이 어려워진다. 이러한 문제를 해결하기 위해 IC on-line SPM을 도입하였다. IC 중화장치는 5 % 암모니아수의 $NH_4^+$ 을 $H^+$로 교환하여 $H_2O$ 형태로 변경시켜주며 이는 전처리 시료내의 이온들이 IC 컬럼에서 정상적으로 분리될 수 있게끔 해주는 역할을 한다(*Fig.* 2).

SPM의 정상적인 동작여부 확인을 위해 음이온 혼합 표준용액을 5 % 암모니아수로 희석하여 각각 5.0, 12.5, 25, 50 μg/L농도로 준비한 후 각 성분의 농도에 대한 직선성 ($r^2$)으로 평가하였으며 그 값은 0.9947~0.9997으로 안정적이고 좋은 직선성을 보였다.

#### 3.2.2. 시료의 주입량

시료의 주입량에 따른 분석성분의 감도와 분리능을 확인하기 위하여 각각 250과 500 μL로 시험한 결과 250 μL 보다 많을 경우 자동중화장치의 중화 용량 초과로 인해 감도가 나빠지는 것을 확인하였다. 시료의 손실을 최소화 하고 보다 높은 감도로 실험을 위해 시료 주입량을 250 μL로 결정하였다.

### 3.3. 정도관리

#### 3.3.1. 검정곡선

25 % HF 용액에 음이온 ($Cl^-$, $Br^-$, $NO_3^-$, $PO_4^{3-}$, $SO_4^{2-}$)들이 각각 5.0, 10.0, 20.0, 40.0 μg/L의 농도로 첨가한 후 SPE와 중화/농축 후 IC로 분리 측정한 후 검정곡선을 작성하였다. 그 결과 *Fig.* 3과 같이 0.997 이상 ($Br^-$ 는 0.988)의 높은 직선성을 보여 정량적임을 확인할 수 있었다.

#### 3.3.2. 검출한계, 정밀·정확도 및 회수율

최적화된 실험조건으로 정도관리를 수행하였으며 검출한계, 정밀·정확도 및 회수율을 측정한 결과 아래와 같다.

검정곡선에서 가장 낮은 농도인 5.0 μg/L에 대한 7회 반복 평가를 통해 표준편차를 구하고 표준편차의 3.14 배 값을 방법검출한계 (MDL), 10 배 값을 정량한계 (LOQ)로 결정하였으며 각 이온 성분의 MDL은 0.04~0.30 μg/L 이며, LOQ는 0.14~0.95 μg/L수준으로 확인되었다.

25 % HF 용액에 음이온 ($Cl^-$, $Br^-$, $NO_3^-$, $PO_4^{3-}$, $SO_4^{2-}$)들이 20.0와 40.0 μg/L 농도로 첨가된 5개 시료를 전처리하여 측정한 후 재현성과 회수율을 측정하였다. 두 농도에서 정밀도가 5 % 이내이었으며, 정확도는 94.6~111.0 %, 회수율은 95.6~108.8 %로 매우 만

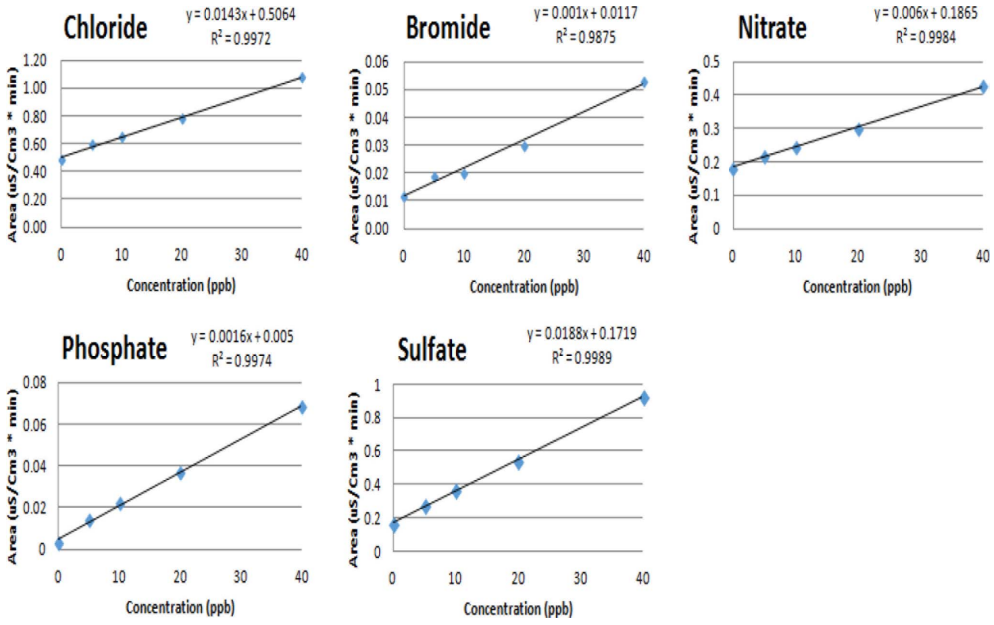


*Fig.* 3. Calibration curve of anion (STD spiked sample in 25 %HF).

*Table* 3. Precision, accuracy and recovery from samples spiked at two concentrations (n=7)

| Compounds | Spiked Conc. (μg/L) | Precision (%) | Accuracy (%) | Recovery (%) |
|---|---|---|---|---|
| $Cl^-$, | 20 | 0.33 | 104 | 104 |
| | 40 | 1.85 | 97.5 | 97.2 |
| $Br^-$, | 20 | 3.74 | 111 | 104 |
| | 40 | 1.81 | 102 | 103 |
| $NO_3^-$, | 20 | 2.22 | 95.0 | 97.2 |
| | 40 | 0.44 | 109 | 109 |
| $PO_4^{3-}$, | 20 | 2.49 | 96.3 | 98.5 |
| | 40 | 1.83 | 96.8 | 98.9 |
| $SO_4^{2-}$ | 20 | 2.16 | 94.7 | 95.6 |
| | 40 | 0.60 | 106 | 106 |

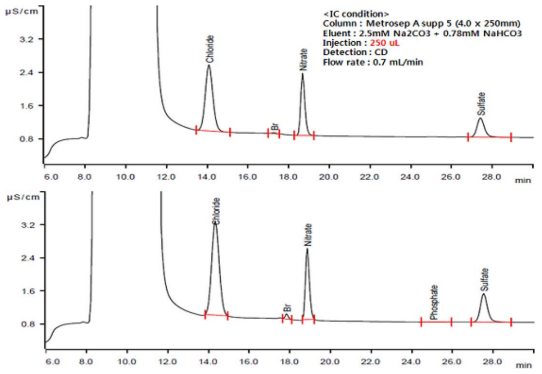


*Fig.* 4. IC chromatograms of 25 % HF from FECT company (above) and spiked sample as 5.0 μg/L in the 25 % HF solution (below).

족한 결과 값을 보였다(*Table* 3).

### 3.4. HF 중 음이온 분석

실제 HF 제품에서의 각 음이온들을 분석하기 위해 훽트(주)에서 생산된 25 % HF에서 각 이온과 이 시료에 5.0 μg/L로 첨가한 시료의 크로마토그램을 *Fig.* 4에 나타내었다. 훽트(주)사의 25% HF에는 $Cl^-$가 47.5 μg/L, $Br^-$이 11.4 μg/L, $NO_3^-$가 31.4 μg/L, $PO_4^{3-}$는 4.2 μg/L, $SO_4^{2-}$가 9.6 μg/L로 측정 되었다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 25 % HF 내에 수 μg/L의 미량으로 존재하는 음이온 ($Cl^-$, $Br^-$, $NO_3^-$, $PO_4^{3-}$, $SO_4^{2-}$)들을 검출하기 위해 SPE 전처리방법을 확립하고 중화/농축 과정을 통해 IC 분석법을 성공적으로 개발하였다.

개발한 분석법으로 25 %의 HF에 음이온을 일정농도로 첨가하여 실험한 결과 회수율은 95.6~108.8 % 수준으로 확인되었으며, 전 과정에 대한 정밀도와 정확도가 매우 우수한 것으로 확인되었다. 특히 정량한계가 모든 이온에서 1 μg/L 이하로 지금까지 불산 중 음이온 분석법으로서는 가장 낮은 결과를 보였다.

실제 25 % HF 제품내의 음이온을 분석한 결과 $Cl^-$가 47.5 μg/L, $Br^-$이 11.4 μg/L, $NO_3^-$가 31.4 μg/L, $PO_4^{3-}$는 4.2 μg/L, $SO_4^{2-}$가 9.6 μg/L로 측정 되어 모든 이온들이 실제 HF용매에서 측정이 가능하게 되었다.

본 실험방법은 기존 습식 및 2 차원 크로마토그래피법에 비해 시험방법이 간단하고 고감도를 보여 앞으로 반도체분야에서 사용하는 고순도의 HF에 품질관리가 가능하게 되었으며 활용범위가 넓어질 것으로 전망된다.

## References

1. “Health management assistant for the workers in the semiconductor industry”, 1st Ed., Occupational Safety & Health Research Institute, Ulsan, 2012.
2. SEMIPARK, www.semipark.co.kr, Assessed 16 May, 2016.
3. K. S. Chung, H. J. Sung, K. A. Lee and T. S. Kim, *Anal. Sci. Tech.*, **4**(3), 259-266 (1991).
4. K. Wang, Y. Lei, M. Eitel and S. Tan, *J. Chromatogr. A*, **956**, 109-120 (2002).
5. Y. W. Heo, J. I. Gil and H. B. Lim, *Anal. Sci. Technol.*, **11**(4), 311-315 (1998).
6. M. J. Kang and S. G. Lee, *Anal. Sci. Technol.*, **11**(6), 495-498 (1998).
7. Dionex, http://www.dionex.com/en-us/documents/technical-notes/ic-hplc/lp-72156.htm l, Assessed 03 Aug, 2016.
8. Semiconductor Equipment and Materials International, ‘SEMI International Standards: Process Chemicals Volume’, 6760-6765, SEMI, CA, USA, 2005.
9. A. Zwir-Ferenc and M.Biziuk, *Polish J. of Environ. Stud.*, **15**(5), 677-690 (2006).
10. I. Sowa, M. Wojciak-Kosior and R. Kocjan, *Polish J. of Environ. Stud.*, **22**(3), 881-884 (2013).
11. H. Shi, Z. Wang, H. Wang, R. Zhao and M. Ding, *Chin. J. Chem.* **29**(4), 778-782 (2011).