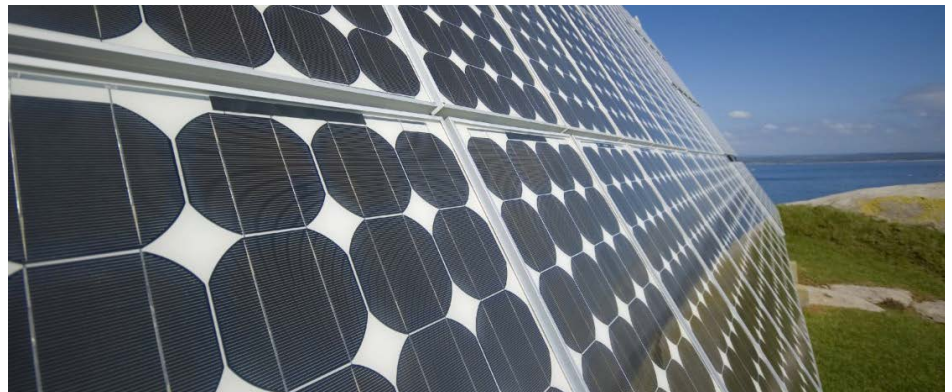


## Agilent ICP-MS를 사용한 트리클로로실란의 극미량 원소 분석



### 저자

Junichi Takahashi  
Agilent Technologies  
Tokyo, Japan

### 개요

태양광 발전(PV) 실리콘 생산에 사용되는 중간 산물인 트리클로로실란(TCS) 내 금속 불순물은 태양광 전지 제조에 필요한 고순도 PV 실리콘 생산을 위해 엄격하게 통제되어야 합니다. 애질런트 ICP-MS와 애질런트가 개발한 시료 전처리법을 사용해 TCS 내 불순물을 측정하는 성공적인 분석법을 수립하였습니다. 첨가 물질 회수율 테스트를 통해 붕소와 인을 포함한 33종 원소 분석에 대한 유효성을 시연하였으며, 2개의 TCS 시료도 분석하였습니다. TCS를 분석할 수 있으면 PV 실리콘 생산자는 PV 실리콘 생산 전에 TCS 중간 산물의 금속 불순물을 확인할 수 있습니다.

Verified for Agilent  
7900#200 ICP-MS



## 서론

자연 화석연료원의 고갈과 전 세계적인 온난화, 지리적, 환경적, 정치적 문제 등으로 인해 대체 에너지원에 대한 탐색이 지속되고 있습니다. 많은 대체 발전 방법 중 태양열 발전 또는 태양광 발전(PV)은 매년 급성장 중인 산업 분야입니다. 일반적으로 실리콘 웨이퍼 기반으로 만들어지는 태양광 발전 패널은 태양 에너지를 전기로 전환하지만 이 과정의 효율성은 상대적으로 낮습니다. 전환 효율성을 개선하고 생산 비용을 낮추는 것이 이 산업의 주요 목표입니다. PV 패널 부품인 웨이퍼 생산에 사용되는 다결정 실리콘(폴리실리콘) 내 금속 불순물은 전환 효율성을 떨어뜨리므로, 이 함량은 엄격하게 통제되어야 합니다. 애질런트는 PV 등급 실리콘의 분석을 위한 효과적인 ICP-MS 분석법을 이미 개발하였습니다(1). PV 실리콘 생산자들은 장비 효율성을 더욱 개선하기 위한 노력의 일환으로 폴리실리콘 생산에 사용되는 화학물질의 불순물을 측정하고자 합니다. 이 응용 자료에서는 Agilent ICP-MS와 Octopole 반응 시스템(ORS)을 사용한 TCS 분석에 대해 설명합니다. TCS는 일반적으로 초순수 폴리실리콘 생산에 사용됩니다.

## 실험

### 기기

표준 Agilent 7700s\* ICP-MS에 애질런트 비활성 시료 주입 키트를 설치하였습니다. 이 키트는 PFA concentric nebulizer, PFA 더블 패스 스프레이 챔버, 2.5mm 내경 백금 주입기를 갖춘 분리형 토치 등으로 구성되어 있습니다.

애질런트 ICP-MS는 넓은 범위의 간섭 제거 기술을 갖추고 있습니다. 이 기기는 기존의 no-gas 모드 외에도, 저온 플라즈마 모드와 ORS 모드에서 작동 가능하며, ORS 모드는 비활성 셀 가스(He)를 사용하는 총돌 모드 및 반응 셀 가스(예를 들어 H<sub>2</sub>)를 사용하는 반응 모드 모두에서 효율적인 간섭 제거가 가능합니다. ICP-MS는 보다 길고 작은 내경 octopole을 갖춘 ORS 셀을 포함하고 있으며, 이는 기존의 ORS 버전보다 더 높은 주파수에서 작동합니다. 또한 ORS는 보다 높은 셀 가스 유속과 보다 높은 바이어스 전압에서도 작동 가능하기 때문에, 더 큰 총돌 에너지를 유도합니다. 이와 같은 특징이 어우러져 두 총돌 모드 및 반응 모드에서 모두 간섭 효과 효율성이 향상됩니다.

간섭 제거 방법은 분석 요건에 따라 선택됩니다. 이 응용 자료에서는 모든 분석물질에 대해 최고의 감도가 필요하므로, 모든 분석물질/간섭에 가장 효과적인 간섭 제거 모드를 사용해야 합니다. 4단계의 데이터 수집 프로토콜을 사용했으며, 모든 기기 작동 파라미터는 표 1에 나타나 있습니다. 분석법 개발 과정에서 일부 분석물질은 다중 모드로 분석되었으며, 시료 매트릭스 내에서 각 분석물질에 대해 가장 우수한 검출 한계를 보인 모드를 가려내었습니다.

표 1. ICP-MS 작동 조건.

	분석법 단계			
	1단계	2단계	3단계	4단계
플라즈마	냉각	보통		
RF 출력(W)	600	1600		
시료 주입 속도(μL/min)	~160(자유 흡입)			
샘플링 깊이(mm)	16	8		
운반 가스 유속(L/min)	0.7			
보충 가스(L/min)	0.8	0.5		
He 가스 유속(mL/min)	0	5	2	
KED (V)	13	3	135	

분석물질:	1단계	<sup>7</sup> Li, <sup>23</sup> Na, <sup>24</sup> Mg, <sup>27</sup> Al, <sup>39</sup> K, <sup>40</sup> Ca, <sup>55</sup> Mn, <sup>56</sup> Fe, <sup>63</sup> Cu, <sup>71</sup> Ga
	2단계	<sup>10</sup> B, <sup>138</sup> Ba, <sup>178</sup> Hf, <sup>181</sup> Ta, <sup>182</sup> W
	3단계	<sup>48</sup> Ti, <sup>51</sup> V, <sup>52</sup> Cr, <sup>59</sup> Co, <sup>60</sup> Ni, <sup>64</sup> Zn, <sup>75</sup> As, <sup>88</sup> Sr, <sup>90</sup> Zr, <sup>93</sup> Nb, <sup>98</sup> Mo, <sup>107</sup> Ag, <sup>114</sup> Cd, <sup>118</sup> Sn, <sup>121</sup> Sb, <sup>205</sup> Tl, <sup>208</sup> Pb, <sup>209</sup> Bi, <sup>232</sup> Th, <sup>238</sup> U
	4단계	<sup>31</sup> P

마지막 분석법의 각 단계에서 측정된 분석물질 역시 표 1에 나타나 있습니다. 1단계는 저온 플라즈마 모드이며, 모든 나머지 단계는 일반 또는 고온 플라즈마 모드입니다. 2단계에서는 전통적인 no-gas 모드를 사용하였으며, 3단계에서는 He 충돌 모드를, 4단계에서는 인 측정을 위해 최적화된 변형 He 충돌 모드를 사용하였습니다. 과거에는 P가  $m/z$  47에서 저온 플라즈마 또는  $O_2$  셀 가스를 사용해  $^{31}P^{16}O$ 로 직접 측정되었습니다. ORS의 개선된 성능은 질량 31에서 P과 겹치는  $^{15}N^{16}O$  및  $^{14}N^{16}O^1H$ 의 간섭을 크게 줄여주어, He 충돌 모드에서의 P 검출 한계가 50배 낮아졌으므로, 요구되는 농도에서 P의 직접 측정이 가능해졌습니다. 모드 간 전환은 완전히 자동화되었으며, 모든 분석물질은 시료 바이알에 한 번의 처리로 측정되어 시료 오염을 최소화하였습니다. ORS 셀의 작은 크기는 매우 빠른 모드 간 전환을 가능케 하여, 다중 모드 작동에 드는 추가 시간도 최소화되었습니다. 총 분석 시간은 시료당 8분이었습니다.

### 시료 전처리

트리클로로실란(TCS)은 고순도 폴리실리콘 생산에 사용되는 중간 화합물입니다. TCS는 증류를 통해 쉽게 정제할 수 있는 휘발성 액체이므로, 낮은 등급의 야금 등급 실리콘으로 만든 후 정제해 고순도 폴리실리콘으로 변환시킬 수 있습니다. TCS는 실온에서 액체 상태이며 강한 휘발성을 가집니다(BP 31.8°C). TCS는 공기 중에서 가수분해를 통해 아래처럼 쉽게  $SiO_2$ 로 분해됩니다.



$SiO_2$ 가 이송 튜브, ICP-MS 시료 주입 및 인터페이스 부분에 축적되므로, 생산 라인에서 TCS의 직접 샘플링 및 온라인 ICP-MS 분석은 실현 가능하지 않습니다. 또한 TCS는 HCl 가스의 발생을 막기 위해 냉각되어야 하고 비활성 환경에서 다루어져야 하므로, 깨끗한 국소환경 내에 ICP-MS가 각 샘플링 지점마다 설치되어 있어야 합니다. 따라서 유일한 현실적 방법은 액체 TCS를 분석 실험실로 이송하는 것입니다. 이 연구에서 액체 TCS는 적절한 안전 절차에 따라 깨끗한 실험실로 이송되었고, 다음과 같은 과정을 거쳐 주의 깊은 시료 전처리 후에 분석되었습니다. 액체 TCS는 비활성 가스 내에서 완만한 가수분해를 통해  $SiO_2$ 로 전환되었고, HF 용액에 용해된 후 열건조를 통해 Si 제거( $SiF_4$  가스 형태로) 작업을 거쳤습니다. 건조 잔류물은 그 후 ICP-MS 분석 전에 0.4% HCl 용액에 재용해되었습니다.

## 경고

### 화학물질 위험

HF를 사용하는 모든 시료 전처리가 그렇듯이, 산을 사용할 때는 주의를 기울이시기 바랍니다. 모든 적합한 개인 보호 장비를 착용하고, 적합한 모든 안전 수칙을 준수하세요.

TCS를 다룰 때의 안전 정보에 대해서는 지역 애질런트 응용 팀에 문의하시기 바랍니다.

### 검량 표준물질

0.4% HCl의 매트릭스 외부 검량을 사용해 극미량 원소를 정량하였습니다. 시료 전처리 과정에서 Si 매트릭스가 제거되었으므로, 0.4% HCl에 재용해된 시료 잔류물에는 본질적으로 매트릭스가 없습니다. 4개의 다원소 검량 표준 용액을 0.4% HCl에서 0, 1, 2, 5ppb로 전처리했습니다. 오염 증가 가능성을 차단하기 위해 내부 표준화는 사용하지 않았습니다.

## 결과 및 토의

### 검출 한계

검출 한계(DL)는 표 2에 나와 있듯이 검량 블랭크를 3시그마로부터 계산하였습니다. V와 As의 낮은 ppt DL은 HCl 매트릭스 내 ClO(51V) 및 ArCl(75As) 동중원소 간섭의 효율적인 제거를 보여줍니다. 인 DL이 0.1ppb로 나타난 것 역시, 4단계에서 P의 NO/NOH 제거에 사용된 최적화 He 충돌 모드가 효과적이었음을 보여줍니다. 원본 시료의 DL 또한 희석 계수 7.5\*를 곱하여 계산되었으며, 모든 DL이 원본 TCS 시료의 1ppb 미만이었습니다.

### 정량 분석

표 2는 또한 시약 블랭크 감산 후 2개 TCS 시료의 정량 분석 결과를 보여줍니다. 시료 A는 반도체 업체로부터 취득해 유리 바이알에 보관되었던 고순도 TCS 시료였습니다. 시료 B 또한 반도체 업체로부터 취득한 것이었으나, 스테인리스 스틸 압력 용기로 배송된 것이었습니다.

\*TCS 샘플링 및 분석에 대한 보다 자세한 정보를 원하는 Agilent ICP-MS 사용자는 지역 애질런트 ICP-MS 응용 팀에 문의하시기 바랍니다.

표 2에서 볼 수 있듯, 시료 B는 시료 A에 비해 현저히 높은 Fe, Ni, Cr을 포함하고 있었으며, 이는 스테인리스 스틸 용기로부터 금속 오염물이 유입되었음을 나타냅니다. 시료 A는 원본 시료에서 단 4개의 원소만이 1ppb 이상으로 순도가 높은 것으로 확인되었습니다.

표 2. 검출 한계 및 정량 분석.

m/z	원소	DL(최종 용액) (ppb)	DL(원본 시료) (ppb)	분석 - 시료 A (ppb)	분석 - 시료 B (ppb)
7	Li	0.0003	0.002	0.007	0.007
10	B	0.08	0.60	1.4	5.5
23	Na	0.002	0.01	0.53	15
24	Mg	0.001	0.010	2.5	1.4
27	Al	0.006	0.04	0.75	8.5
31	P	0.1	0.7	2.7	4.2
39	K	0.02	0.15	0.23	3.6
40	Ca	0.006	0.05	0.83	26
48	Ti	0.001	0.008	0.08	2.3
51	V	0.008	0.06	0.08	0.6
52	Cr	0.02	0.12	0.12	22
55	Mn	0.001	0.008	0.01	1.6
56	Fe	0.01	0.08	1.9	180
59	Co	0.0001	0.001	0.02	0.3
60	Ni	0.001	0.008	0.08	14
63	Cu	0.002	0.01	0.08	0.8
64	Zn	0.001	0.01	0.38	3.5
71	Ga	0.001	0.006	0.01	0.03
75	As	0.02	0.14	0.14	0.02
88	Sr	0.0001	0.0004	0.01	0.1
90	Zr	0.0002	0.001	0.08	1.0
93	Nb	0.0002	0.001	0.007	0.02
98	Mo	0.0003	0.002	0.08	1.3
107	Ag	0.004	0.03	0.03	0.02
111	Cd	0.0001	0.001	0.007	0.04
118	Sn	0.003	0.02	0.38	1.7
121	Sb	0.001	0.01	0.08	0.5
138	Ba	0.0002	0.002	0.007	1.4
181	Ta	0.0001	0.0004	0.007	0.2
182	W	0.0003	0.002	0.007	0.3
208	Pb	0.0002	0.002	0.007	0.8
232	Th	0.0001	0.001	0.007	0.007
238	U	0.0001	0.0002	0.007	0.007

## 회수율 테스트

분석법의 회수 효율성을 테스트하기 위해, 특히 시료 전처리 과정에서의 휘발성 원소의 손실을 확인하기 위해 고순도 TCS 시료를 구입하였습니다(Tokyo Chemical Industry Co. Ltd., Tokyo, Japan). TCS 시료는 4개 분취로 나누었으며, 각 분취에는 1.5g의 TCS가 포함되어 있었고 시료 전처리는 위에서 설명한 과정을 따랐습니다. 가수분해와 HF 첨가 후, Si 제거를 위한 가열 단계전에, 분취 중 1개에 5ppb의 다원소 표준물질(Spex, Metuchen, NJ, USA)을 첨가했습니다. 그 후 시료를 건조 증발시켰고, 건조된 잔류물을 0.4% HCl에 용해시킨 후 분석했습니다. 표 1은 5ppb 첨가 시료의 회수율을 보여줍니다. 휘발성으로 인해 문제가 될 수 있는 B를 포함한 모든 원소가 우수한 회수율을 나타냈으며, 시료 전처리와 분석법이 모두 유효함이 시연되었습니다.

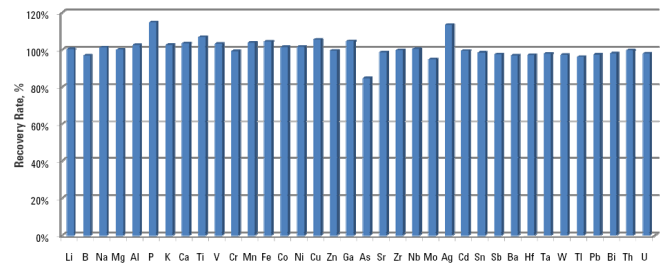


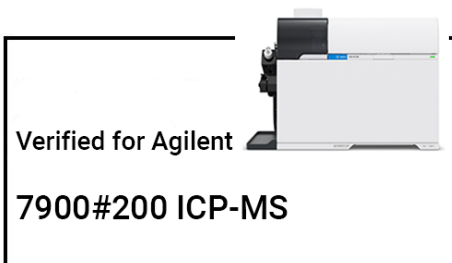
그림 1. TCS의 5ppb 첨가 회수율 테스트, 시료 증발 과정에서 휘발성 원소가 손실되지 않음을 확인, 모든 분석물질에 대해 정확한 회수율 달성(80~120%).

## 결론

트리클로로실란은 애질런트가 개발한 시료 전처리법에 따라 Agilent ICP-MS를 사용해 성공적으로 분석되었습니다. ORS 셀은 He 충돌 셀 성능을 현저하게 개선시켜, m/z 31에서의 직접 측정에서 인에 대해 0.1ppb DL을 달성했습니다. 첨가 물질 회수율 테스트는 붕소를 포함한 모든 원소에 대해 해당 시료 전처리 및 분석법의 유효성을 입증하였습니다. TCS를 분석할 수 있으면 PV 실리콘 제조업체들은 PV 실리콘 생산 전에 TCS 중간 산물의 금속 불순물을 확인할 수 있습니다.

## 참고 문헌

1. Ultratrace Analysis of Solar (Photovoltaic) Grade Bulk Silicon by ICP-MS. Agilent Application Note, [5989-9859EN](#), Oct 2008.



[www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem)

DE44458.7578587963

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2021  
2021년 9월 20일, 한국에서 인쇄  
5990-8175KO

한국애질런트테크놀로지스(주)  
대한민국 서울특별시 서초구 강남대로 369,  
A+ 에셋타워 9층, 06621  
전화: 82-80-004-5090 (고객지원센터)  
팩스: 82-2-3452-2451  
이메일: [korea-inquiry\\_lsca@agilent.com](mailto:korea-inquiry_lsca@agilent.com)



**Agilent**  
Trusted Answers