

전자급 시약의 정제에 관한 연구(2차)

A Study on the Purification for Electronic Chemicals (2nd)

연구기관
한국과학기술원

과 학 기 술 처

贈	贈
한	一九
국	년
과	10
학	년
기	11
술	월
처	19
본	일

제 출 문

과학기술처 장관 귀하

본 보고서를 “전자급 시약의 정제에 관한 연구(2차)” 과제의 최종 보고서로 제출합니다.

1988. 6

주관연구기관명 : 한국과학기술원

연구책임자 : 이종욱 (한국과학기술원 책임연구원)

연구원 : 김선태 (한국과학기술원 책임연구원)

김영만 (한국과학기술원 선임연구원)

채언호 (한국과학기술원 연구원)

박명희 (한국과학기술원 연구원)

최범석 (한국과학기술원 위촉
선임연구원)

여 백

요 약 문

I. 제 목

전자급 시약의 정제에 관한 연구(2차)

II. 연구의 목적 및 중요성

금세기 후반에 들어 개발되기 시작한 반도체산업은 경이적인 발전을 거듭하여 일본 및 미국등 선진국에서는 4MD램의 상품화가 추진되고 있다. 국내에서도 1983년 64KD램을 개발한 이후 86년에는 1MD램을 개발한데 이어 금년 초에는 국내 관련 업체가 공동으로 4MD램의 설계 및 공정 기술 개발에 성공함으로써 첨단 기술 추적에 매진하고 있다.

이와같이 반도체의 고집적도화가 급속히 진행되므로써 가공 공정에 소요되는 화학 시약의 품위도 초고순도가 요구되고 있다. 이러한 수요 요구에 의하여 미국 및 일본에서는 이미 1960년대부터 고순도 전자급 시약을 개발, 생산해 오고 있으며 최근에는 이보다 더욱 순도가 높은 시약의 개발에 주력하여 금년부터 시판할 계획이다.

국내에서는 1980년부터 한 회사에서만 저품위 전자급 시약을 생산하고 있으나 품종, 품위, 물량면에서 뒤떨어져 있으며 특히 품질 관리 및 보증의 미흡때문에 대부분의 수요를 수입에 의존하고 있는 실정이다.

현재 반도체 산업의 세계적 추세 및 국내에서의 급속한 수요 증가와 전략적 산업이라는 특수성을 감안하면 전자급 시약의 국산화가 시급히 요망되며 점진적인 품종 및 품위의 다양화로 반도체 제품의 원가를 절감하므로서 국제 경쟁력을 향상시키는데 목적을 둔다.

Ⅲ. 연구의 내용 및 범위

본 연구에서는 1차년도의 무기산에 이어 세정제 및 건조제로 쓰이는 에탄올, 메탄올 및 이소프로판올과 에칭제로 쓰이는 초산 등 유기용매 4종을 정제하였다. 유기 및 무기 불순물은 분별증류에 의하여 제거하였으며 수분은 이소프로판올과 메탄올에서는 분별증류로, 초산에서는 무수초산을 가하여 탈수하였다. 에탄올에서는 벤젠 및 시크로hex산으로 ternary azeotrope에 의한 탈수를 시도하였으나 무수에탄올이 국내에서 이미 생산되고 있으므로 이것을 이용하여 기타 불순물만을 분별증류로 정제하였다. 불순물입자는 $0.5 \mu\text{m}$ 의 여과막으로 걸러서 제거하였다.

불순물의 분석은 무기 불순물에서는 고순도 전자급 시약의 보증항목에서 문제시되는 15종 원소에 대하여 원자흡광광도법(주로 비불꽃법)과 유도결합프라스마광도법으로 분석하였고 유기불순물은 Carbopack B AW/5% Carbowax 20 M을 충전한 컬럼을 사용하여 기체크로마토그래피 및 기체크로마토그래피/질량분석법으로 분석하였으며 수분은 Karl Fisher 시약을 사용하는 수분측정기로 분석하였다. 입자는 $0.5 \mu\text{m}$ 까지를 분별측정할 수 있는 입자측정기(Royco)로 측정하였다.

IV. 연구 결과 및 활용에 대한 건의

본 연구에서는 정제 출발 물질로는 국내에서 생산되고 있는 저품위 공업용을 사용하였는데 정제 결과는 VLSI 용 최고급 품위인 일본 Kanto EL-SS 및 SSS급에 해당하는 고순도 전자급 시약을 얻을 수 있었다. 실험실 규모의 증류 장치의 설계 및 제작에서는 제약이 있기 때문에 수율을 높이기가 어려웠으나 공업적 규모에서는 가능할 것이며 이물질의 첨가를 피하여 증류 잔류분을 일반 시약으로 사용할 수 있게 하므로써 경제성에 대한 배려를 하였다.

본 연구 결과를 산업화하기 위하여는 증류 장치 및 조건 조절등에 대한 중간 단계적인 시험과 경제성에 대한 검토가 필요하다. 또한 초고순도 전자급 시약은 제조, 생산 과정뿐 아니라 제품 관리, 보관, 유통 과정에서의 오염 방지가 절대적이며 품질 보증을 위한 정확한 분석 기술의 향상과 경험이 필요하다.

현재의 우리나라 수요 물량으로 보아 선진국과 같은 완전 자동화 시설 및 유통 방법의 채택을 위한 투자에는 어려움이 많지만 급진하는 반도체 산업의 장래 전망으로 보아 연구 개발을 지속해야 할 것이며 단계적인 실용화를 병행하므로써 선진 기술을 추적해야 할 것이다.

V. 계획과 실적의 대비표

→ 진도
--→ 계획

구 분 연구 내용	연구 개발 기간												진도율 (%)	
	87 7	8	9	10	11	12	88 1	2	3	4	5	6		
문헌 조사	←-----→													100
에탄올의 정제			←-----→										100	
메탄올의 정제			←-----→										100	
초산의 정제		←-----→												100
이소프로판올의 정제			←-----→										100	
기기 분석			←-----→										100	
기초 실험		←-----→												100
최종 보고												←-----→		100
총 진도율	5	5	10	10	10	5	10	10	10	5	10	10	100	

SUMMARY

Semiconductor industry in our country has rapidly progressed since 1965 and 4 mega bite RAM is expected to be mass produced in the near future. In accordance with the progress of the semiconductor industry, the demand of the electronic grade chemical reagents has remarkably increased and their purities have become important in the situation that the semiconductor device becomes denser.

The electronic grade reagents have been produced in the developed countries since 1960, and the high pure grades, Ultrex by J.T. Baker Co. and EL-SS or EL-SSS by Kanto Chemical Co. etc., have been introduced. In our country, the limited items of electronic grade reagents are produced by Oriental Chemical Co., but the details of the specification for trace impurities are not fully characterized. In the present work, four of the organic reagents including methanol, ethanol, isopropanol for cleaning and drying agents and acetic acid for etching reagent were purified to the grade of the electronic reagents. The organic and inorganic impurities were removed by fractional distillation. No separate procedure was performed for the removal of water in methanol and isopropanol since it was elimi-

nated in the fractional distillation step. For acetic acid, water was removed by the chemical reaction with acetic anhydride. Removal of water in ethanol was attempted by the azeotropic distillation with benzene and cyclohexane using Dean-Stark trap, but the technical grade of absolute ethanol was used for starting material since it is domestically produced and the price is comparable to the 95% ethanol. Particulates were removed by reduced pressure filtration through 0.5 μ m membrane filter. Except the acetic acid, technical grade chemicals were employed for starting materials in order to maximize the purification efficiency and value-added. Fifteen of the inorganic impurities and several organic impurities which appear to be critical for quality control were analyzed. Inorganic impurities were preconcentrated and then determined by the flameless and flame atomic absorption and the inductively coupled plasma spectrometry. Organic impurities were identified by the GC-Mass spectrometry and determined by the Gas chromatography with 80/120 carbopak B AW/5% carbowax 20M column. Water content was analyzed by the aquameter with Karl-Fisher reagents. The number of particulate was analyzed by the particulate counter. The efficiency of purification was investigated by comparing the analytical results with the specifications of the EL series of the Kanto Chemical Co. .

The present work showed the possibility to establish the purification method of organic solvents for fabrication process of VLSI in the industry. The specification of the purified reagents were comparable with that of the EL-SS & SSS of the Kanto Chemical Co. .

However, in order to utilize the results of the present study for mass production, cooperation with industry for practical application is required. In addition, contamination control in manufacturing process, storage and distribution stage should be carefully examined.

여 백



CONTENTS

Chapter 1. Introduction 15

Chapter 2. Experiment 18

 1. Purification 18

 2. Pretreatment of Samples 27

 3. Determination of Samples 31

Chapter 3. Results and Discussions 37

 1. Dehydration 37

 2. Determination of Inorganic Impurities 43

 3. Determination of Organic Impurities 50

 4. Measurement of Particulates 66

Chapter 4. Conclusion 69

References 72

여 백

목 차

제 1 장 서 론	15
제 2 장 실 험	18
제 1 절 정 제	18
제 2 절 시료의 전처리	27
제 3 절 시료의 분석	31
제 3 장 결과 및 고찰	37
제 1 절 탈 수	37
제 2 절 무기 불순물의 분석	43
제 3 절 유기 불순물의 분석	50
제 4 절 입자 분석	66
제 4 장 결론 및 건의	69
참고 문헌	72

여 백

제 1 장 서 론

반도체 산업의 급진적인 신장으로 반도체 가공용 전자급 시약의 수요도 급증하고 있을 뿐 아니라 전략적 첨단 산업이라는 특수성과 국제 경쟁력 강화를 위하여 이에 대한 연구와 점진적인 국산화가 요망되고 있다.

현재 반도체는 성능 및 물량에서 급성장을 거듭하여 이미 일본의 Toshiba, Hitachi, Mitsubishi 등과 미국의 TI, IBM 등 7~8개 업체에서는 알파벳 512,000자를 기억할 수 있는 4MD 램의 상품화를 추진하고 있다. 국내에서도 1983년 삼성 반도체 통신이 64 KD 램을 개발한 이후 84년에는 256 KD 램, 86년에는 1MD 램을 개발한데 이어 금년 초에는 삼성, 금성, 현대등 반도체 3사가 한국 전자 통신 연구소와 공동으로 4MD 램의 회로 설계 및 공정 기술을 개발하는데 성공함으로써 미국, 일본등 선진국과의 기술 격차를 좁혔으며 제조 기술의 습득에 착수하여 내년 3월까지 양산 기술을 완료할 계획이다.

이와 같이 반도체의 집적도가 급속도로 증가하는 동시에 세계 수요도 1985년에 10%, 86년에는 15%, 87년에는 26%의 누진 증가 추세를 보이고 있다.⁽¹⁾ 국내 반도체 산업용 웨이퍼 수입도 매년 30%의 증가를 보여 1990년에는 800만매(4인치 기준)금액으로는 약 1억 8000만불(85년도 가격기준)에 이를 전망이다.⁽²⁾ 따라서 웨이퍼 가공 재료중 화학 시약이 차지하는 비

율을 8%로 보면 약 3,000 만볼의 전자급 시약의 수요가 있을 것으로 추산된다. 미국에서는 1960년부터 J.T.Baker Chemical Co.에서 MOS, VLSI, ULTREX 등 각종 품위의 고순도 전자급 시약을 생산하고 있으며⁽³⁾ 일본에서는 Kanto Chemical Co.가 EL-S계통을⁽⁴⁾, 그리고 Wako Pure Chemical Ind. Ltd. 및 Sumitomo 등 회사에서도 각종 품위의 용매 시약 및 고체 시약을 생산하고 있다. 특히 각 제조 회사에서는 반도체의 고집적화에 따라 제품의 순도를 높이는 개발 연구를 경쟁적으로 활발히 추진하고 있는데 Kanto에서는 종래의 EL-S~EL-SSS급 품위를 EL-SSS급으로 고급화하여 EL로 통일, 표시하고 이에 추가하여 금속 불순물 보증 항목을 24개항으로 늘리는 동시에 불순물 입자 허용 규제는 0.5 μm 이상 입자 20~30개/ml로 강화한 보다 순수한 EL-UM(Ultra Mega bite)급을 금년부터 시판할 계획이다.⁽⁵⁾ J.T. Baker에서도 세계 최고 품위의 제품 생산을 목표로 개발을 서두르고 있어 반도체의 고집적화 뿐 아니라 가공 시약에서도 선진국의 각축전이 치열한 실정이다.

현재 우리나라에서는 유일하게 동양 화학 주식회사가 1980년부터 전자급 시약의 생산에 착수하여 86년부터 MOS급을 생산하고 있으며 87년 이리에 신설한 공장에서는 전적으로 전자급 시약을 생산, 공급할 계획이나 품종, 품위의 다양화에서 아직 초보적 단계이다.⁽⁶⁾ 고품위 전자급 시약은 생산 과정 뿐 아니라 포장, 보관, 공급 과정에서의 오염 방지가 절대적이나 국내 수량면에서 생산 공정의 완전 자동화와 용기 및 유통 방식의 선진국화가 어려우며

특히 품질 관리와 보증을 위한 극미량 불순물의 분석에도 문제점이 많다.

선진국에서도 현재 수준 이상의 전자급 시약은 만들수 있다 하여도 현 분석 시설 및 기기로는 이것을 입증하기 어려운 한계에 도달했다는 것이 일반적 견해이다.

본 실험에서는 1차년도의 무기 용매에⁽⁷⁾ 이어 세정제로 많이 쓰이는 에탄올, 메탄올, 이소프로판올과 에칭제로 쓰이는 초산의 정제를 시도하였다. 부가가치를 높이기 위하여 출발물질로는 주로 국내에서 생산되고 있는 저품위 공업용을 대상으로 하였으며 정제 방법도 이 물질의 첨가 보다는 정제 조건의 조절에 의존하므로써 고품위 전자급을 추출한 나머지 부분을 일반 화학시약으로 활용하여 경제성을 높이도록 배려하였다.

그러나 이와 같은 실험실 규모에서는 증류 장치의 설계와 용량에 한계가 있으므로 공업적 규모로서의 정확한 조건과 성능을 검토 및 선정하기가 곤란하다.

제 2 장 실험

본 실험에서는 반도체 가공용 고순도 화학약품중에서 에칭 및 세정액으로 사용되고 있는 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 및 초산을 정제하였다.

유기 및 무기 불순물은 분별증류⁽⁸⁻⁹⁾와 subboiling 증류로⁽¹⁰⁻¹³⁾ 정제하였고, 탈수는 알콜류에 대하여는 탈수제와 분별증류 및 공비증류법을 이용하였으며 초산은 무수 초산으로 수분을 제거하였다. 또한 이와 같이 정제한 시약을 분석하여 각 방법에 따른 정제 효율을 비교 검토하였다.

제 1 절 정 제

1. 메탄올의 정제⁽¹⁴⁻¹⁵⁾

메탄올의 일반적인 정제 방법은 증류관을 이용하여 증류하는 것이다.⁽¹⁶⁾ 본 실험에서는 pyrex 재질의 모세관(3~4 O.D.×10~15mm)으로 충전한 2.5 I.D.×60cm와 2.5×120cm 길이의 두 증류관을 연결한 그림 1 과 같은 장치를 이용하여 증류하였다.

덕산 약품 공업(주)제 공업용 메탄올(수분, 0.15%) 900.2g 을 그림 1 의 증류플라스크에 자석 젓게와 함께 넣고, 상압하에서 온도를 64.7℃로 일정하게 유지하면서 증류 속도를 시간당 약 33g 으로 조절하여 수분 및 불순물을 제거, 정제하였다.

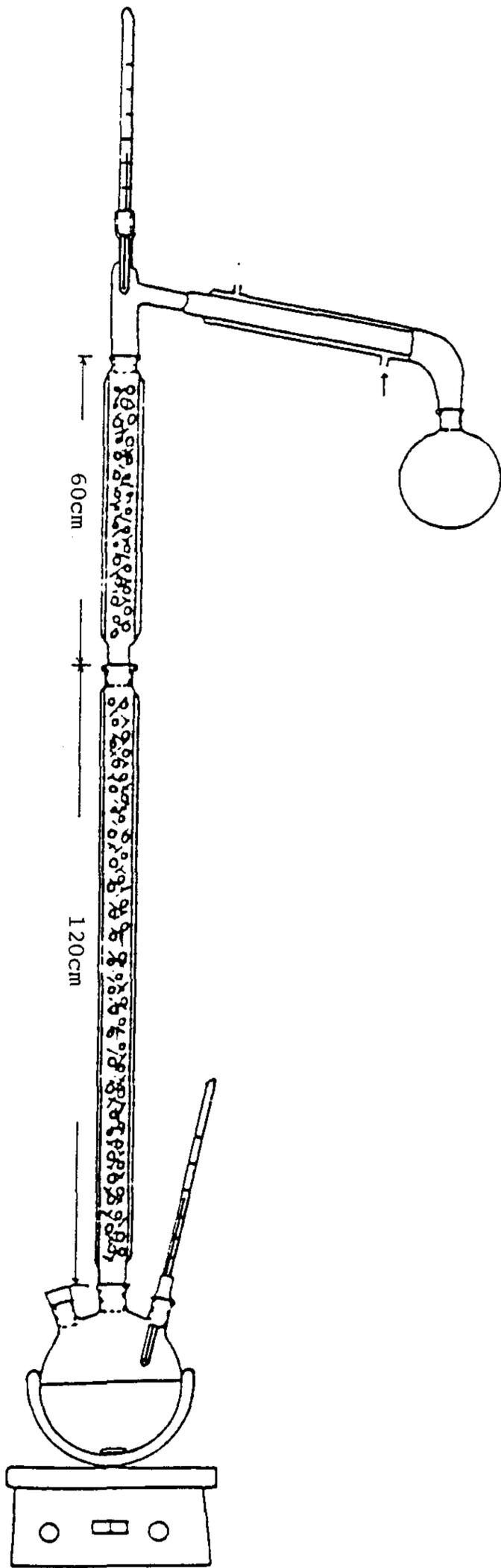


Fig. 1. Distillation apparatus

2. 에탄올의 정제

에탄올은 78.2 °C에서 물 4.4 %와 에탄올 95.6 %의 비율로 공비혼합물을⁽¹⁷⁾ 형성하므로 증류관을 이용하여 증류하는 일반적인 방법으로는 고순도의 무수메탄올을 얻을 수 없다.

따라서 본 실험에서는 먼저 수분을 제거한 후 증류하였다. 수분을 제거하기 위하여 탈수제를 사용하거나, ternary azeotrope 증류로 탈수한 후 분별증류법으로 정제하였다.

1) 탈 수

에탄올중에 함유되어 있는 물을 제거하는 방법으로는 탈수제를 사용하거나 ternary azeotrope⁽¹⁸⁻²⁰⁾를 만들어 탈수하는 방법이 있다. 탈수제를 사용하여 물을 제거할 경우 비교적 오염이 적고 탈수 효율이 큰 탈수제를 선택하여 실험하였다. 이들의 문헌에 발표된 탈수능 및 재생 온도는 표 1 과 같다.

본 실험에서는 동양 화학(주)제 국산 EP급 에탄올(수분, 6.65 %) 100 ml를 250 ml 둥근바닥플라스크 7 개에 넣고 여기에 Silica gel, Al₂O₃, CaH₂, K₂CO₃, MgO, MgSO₄, Molecular sieves 5 X의 7 종의 탈수제를 표 1 의 탈수능에 따라 1 당량 되게 각각 가하고 밀봉하여 실온에서 방치한 다음 시간에 따르는 탈수 효율을 측정하였다.

공비증류를 이용한 탈수에서는 벤젠과 시크로헥산을 사용하여 수분 제거를 시도하였다.

에탄올과 물은 표 2 에서와 같이 벤젠 및 시크로헥산과 함

Table 1. Dehydration efficiency of drying agents(21)

Drying agents	Efficiency of desiccants (g·H ₂ O/g· desiccant)	Regeneration temperature(°C)
Al ₂ O ₃	0.2	175
CaH ₂	0.85	impossible
K ₂ CO ₃	0.16	158
MgO	0.45	800
MgSO ₄	0.15 - 0.25	impossible
Molecular sieves 5X	0.18	250
Silica gel	0.2	200 - 350

계 각각 ternary azeotrope를 형성한다.

공비 증류로 탈수할 때는 그림 2의 장치를 사용하였다. 동양 화학(주)제 EP급 에탄올(수분, 6.65%) 200g에 J.T.Baker제 AR급 벤젠(99.99%) 160g을 가하고 64.6°C를 유지하도록 서서히 증류하면 물, 에탄올, 벤젠의 azeotrope이 증류되어 먼저 나온다.

이 증기는 그림 2의 냉각관에서 응축되어 Dean Stark 관 밑으로 흘러 내린다. 물을 함유하는 azeotrope 혼합물은 층이 갈라져 밑으로 고이고 함께 나온 벤젠은 Dean Stark 관의 아래쪽관을 통하여 증류관으로 되돌아 간다. 밑 부분에 고인 azeotrope

Table 2. Ternary azeotrope systems of ethanol

Components	B.P (°C)	B.P of Azeotrope (°C)	Percent Composition		
			Azeotrope	Upper layer	Lower layer
Benzene	80.1	64.6	74.1	86.0	4.8
Ethanol	78.5		18.5	12.7	52.1
Water	100.0		7.4	1.3	43.1
Cyclo- hexane	82.9	64.1	73.0		
Ethanol	78.5		20.0		
Water	100.0		7.0		

혼합물이 넘쳐서 증류관으로 되돌아 가지 않게 빼내 주면서 증류를 계속한다.

수분이 제거된 다음에는 에탄올과 벤젠은 섞이므로 용액층이 갈라지지 않을 때까지 증류하면 플라스크 안에는 탈수된 에탄올만이 남게 된다. 이때 azeotrope 혼합물과 벤젠을 가온하면 층의 분리가 잘 되므로 Dean Stark 관 밑부분을 향한 수조에 넣고 50 ~ 60 °C로 유지시켜 주었다. 시크로hex산도 물과 ternary azeotrope을 형성하는 비율이 벤젠과 비슷하므로 이를 사용한 탈수 실험도 시도하였으나 시크로hex산의 azeotrope 혼합물은 층 분리가 잘 되지 않기 때문에 탈수가 효과적이 못 되었다.

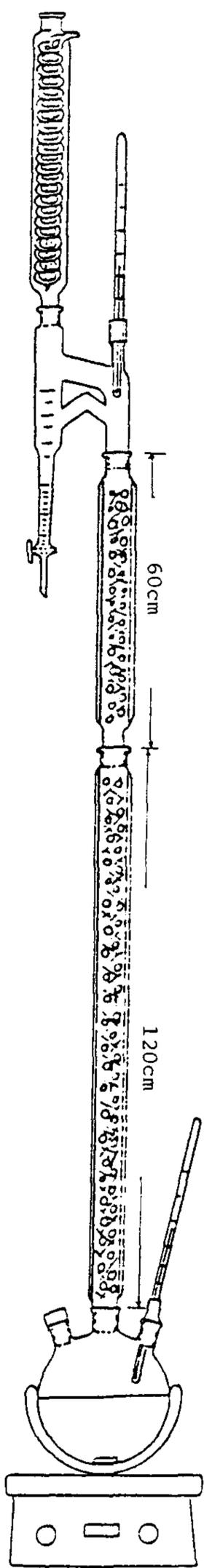


Fig.2. Dehydration apparatus

2) 정 제

위의 방법으로 탈수한 에탄올(수분, 0.22%)을 그림 1의 증류 장치에 넣고 온도를 벤젠과 에탄올의 binary azeotrope 비점인 67.8 ℃로 유지하면서 40 ~ 50 ml씩 증류분을 받아 유기 불순물을 분석하였다.

또한 현재 한국 알콜(주)에서 공업용 무수에탄올(수분, 0.05%)을 생산하고 있으므로 이것을 그림 1의 장치에서 증류, 정제하여 정제 전 후의 유기 및 무기 불순물을 분석하였다.

3. 이소프로판올의 정제

1) 탈 수

덕산 약품 공업(주)에서 공업용 이소프로판올(수분, 0.28%) 1186 g에 Molecular sieves 5 X 1 당량을 넣은 후 72 시간 동안 방치하여 탈수한 후 여과하였다(수분, 0.06%).

2) 정 제

위 방법으로 탈수한 공업용 이소프로판올과 탈수하지 않은 공업용 이소프로판올을 각각 그림 1의 증류장치에서 정제하였으며(22) 탈수하지 않은 공업용 이소프로판올은 증류 속도를 48.8 g / hr 과 28.8 g / hr 로 조건 변화를 시켜서 탈수 및 증류 속도에 따른 정제 효과를 비교하였다.

4. 초산의 정제

동양 화학(주)제 EP급 초산의 수분이 0.15%로 Kanto EL-SSS급 수분 0.2% 이하에 해당되지만 수분을 보다 낮게 하기 위하여 탈수한 후 증류, 정제하였다.⁽²³⁻²⁴⁾

1) 탈 수

초산은 물과 binary azeotrope를 형성하므로 이를 이용하여 탈수가 가능할 것이나 실질적으로 가장 간편하고 또 손실을 없게 하기 위하여 무수초산을⁽²⁵⁾ 첨가하여 탈수하였다.

공업적으로는 증류, 정제하기 전에 반응 용기에 첨가할 것이나 본 실험에서는 탈수반응의 온도, 시간 및 무수초산의 양에 대한 영향을 보기 위하여 그림 3의 용기를 사용하여 탈수 효과를 실험하였다.

동양 화학(주)제 EP급 초산 200 ml에 Kanto EP급 무수초산을 수분 함량에 대해 1당량 및 2당량을 각각 넣고 25, 50, 100 °C에서 반응시키면서 수분 함량을 측정하여 무수초산의 양, 반응 온도 및 시간에 따른 탈수 효과를 비교하였다.

2) 정 제

무수초산 1당량을 가하여 100 °C로 가열하면서 12시간 반응, 탈수한 초산(수분, 0.032%)을 60 cm 증류관 및 그림 4의 석영 재질의 subboiling 증류 장치에서 각각 증류하여 정제 효율을 비교하였다.

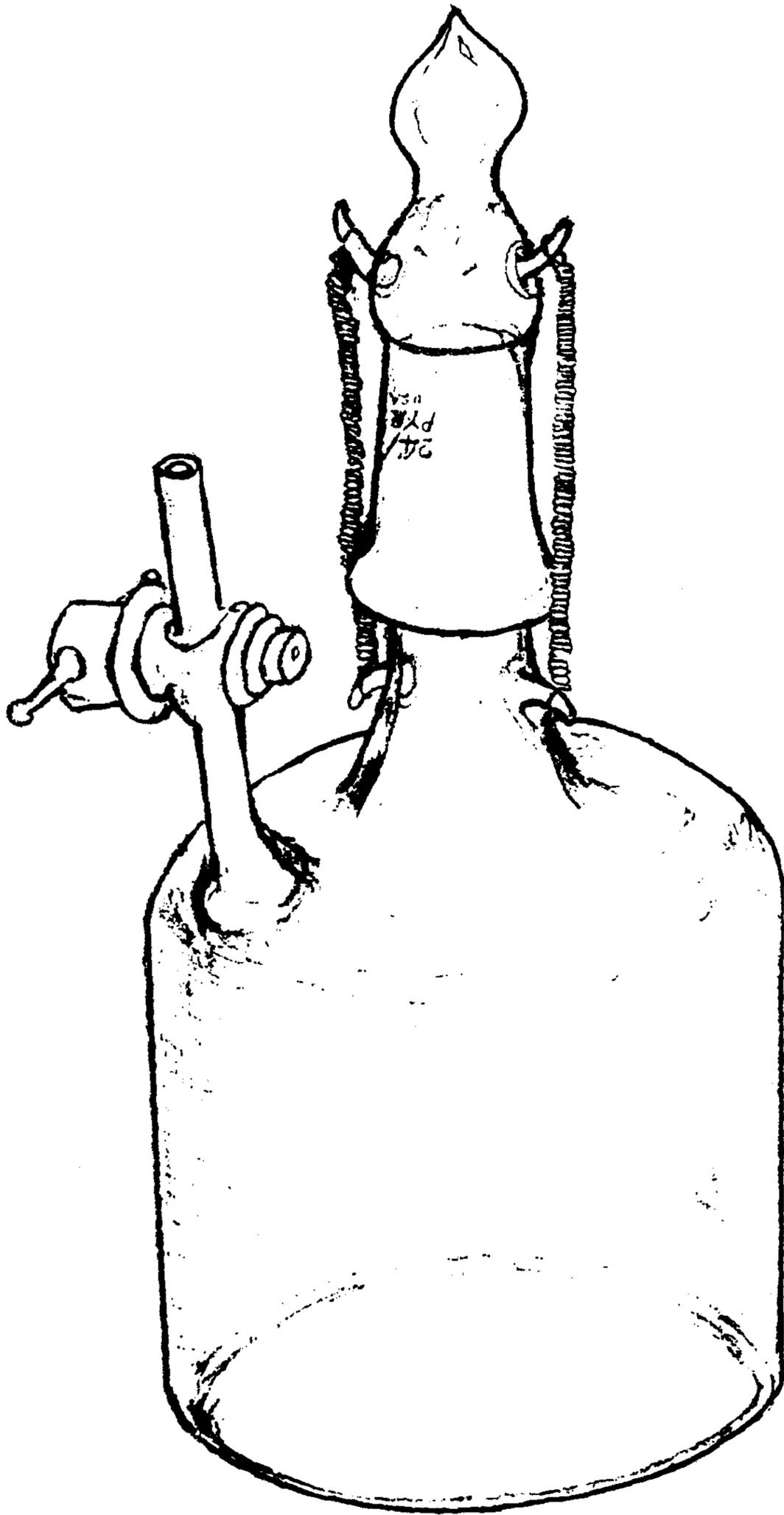
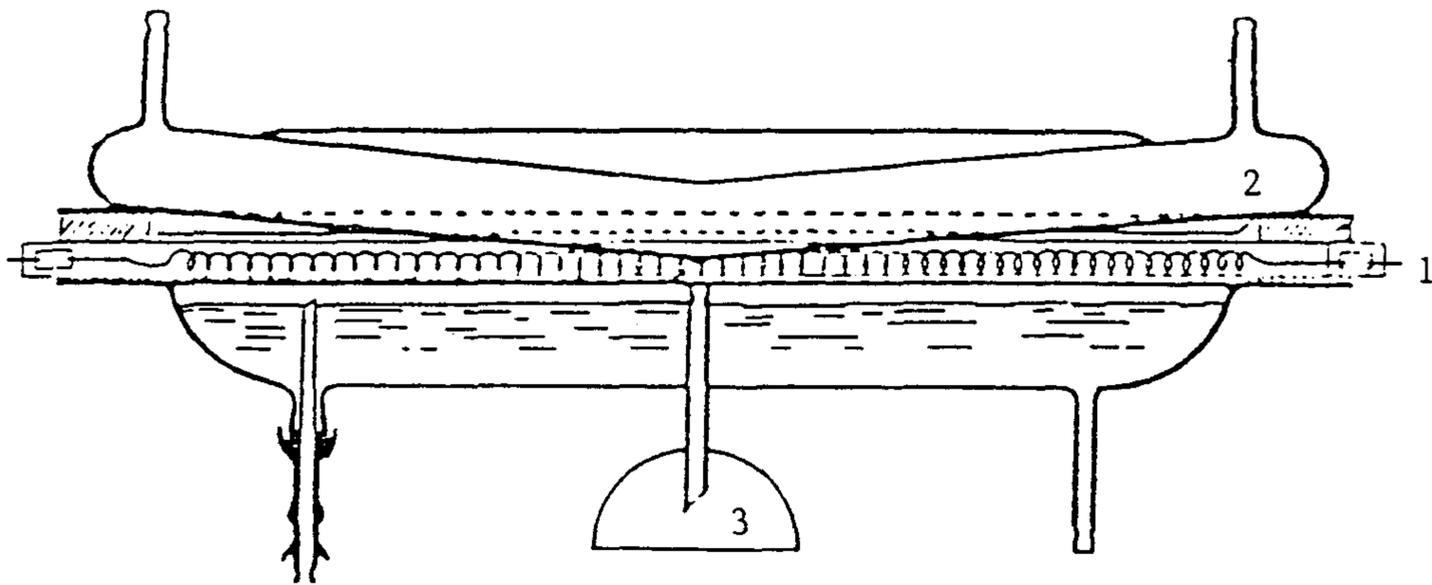


Fig.3. Dehydration apparatus for acetic acid



- 1 : Heater
- 2 : Condenser
- 3 : Reservoir

Fig.4. Sub-boiling still (Quartz)

제 2 절 시료의 전처리

시료를 분석할 때 시료를 직접 분석하는 것이 가장 간단하고 오염도 피할 수 있어 좋으나 극미량 분석에서는 분석 성분의 함량이 극히 적기 때문에 농축을 해야하며 또한 분석 장치의 특성에 맞게 하기 위하여 매질을 바꾸어야 할 경우가 많다. 따라서 이와 같은 전처리 과정에서 필요한 물 및 산은 극히 순수해야하므로 이들의 정제가 필요하다.

1. 물의 정제

모든 화학 분석에서 가장 많이 사용하는 것이 물이므로 극미량 분석에서는 특히 물이 순수해야 된다. 본 실험에서는 Millipore제 Milli-RO 20 과 Milli-Q™ 물 정화 장치를 거친 18MΩ의 물을 다시 그림 4의 subboiling 증류장치에서 증류, 정제하였다. 이때 처음 나온 50 ml 정도는 버리고 50 ml / hr의 속도로 증류 속도를 조절하여 받았다. 10 % 질산과 증류수로 여러번 씻은 다음 최종적으로 subboiling 증류 장치에서 정제한 물로 씻은 Teflon(FEP) 병에 받아 분석에 사용하였다.

2. 산의 정제

극미량 성분을 분석할 때 또는 용질을 바꾸어야 할 때에는 시료를 증발, 농축해야 하는데 이 과정에서 물과 함께 소량의 질산을 사용하게 되므로 질산도 무기 불순물이 없는 극히 순수한 것으로 정제해야 한다.

본 실험에서는 J.T.Baker제 AR급 질산(70%)을 열분해가 발생하지 않게 60%로 희석한 다음 그림 4의 subboiling 증류 장치에서 약 20 ml/hr로 증류 속도를 조절하여 증류하였다. 처음 나온 약 130 ml는 버리고 200 ml 정도를 잘 세척한 Teflon(FEP) 병에 받아 분석에 사용하였는데 이때 질산의 농도는 약 9N 이었다.

3. 시료의 전처리

본 실험에서 분석하는 시료는 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 초산과 같은 유기물들이므로 그중에 함유된 무기불순물은 거의 모두가 극미량일 뿐 아니라 유도결합플라스마광도법이나 비불꽃원자흡광도법으로 분석할때 매질을 바꾸어야 하므로 시료를 농축시키는 전처리가 필요하다.

전처리 방법으로는 오염이 제일 적은 증발농축법을 사용하였으며 이때 외기로부터의 오염(대기, 기구등)을 피하기 위하여 그림 5의 장치를 사용하였다.

대기로부터의 오염을 방지하고 증발 속도를 높이기 위해 그림 5에서와 같이 HEPA filter(Gelmen Science Inc.)를 통과한 고순도의 질소를 일정 속도로 용기안으로 불어 넣어 양압(positive pressure)을 유지하므로서 외부로부터의 공기 유입을 막아 오염을 방지하였다.

시료 용기로 사용된 석영 비이커(Daiken제)는 약 35%의 시약급 질산으로 한 시간 정도 용출한 뒤 버리고 다시 적당량의 증류수를 가하여 30분 가열한 후 증류수로 세척하여 그림 5의 장치에 넣고 건조시킨 다음 사용하였다.

증발 농축시 시료 용액이 튀어 나감을 방지하기 위하여 용액이 끓지 않을 정도로 열판의 온도를 조절하고 시료가 완전히 건조되기 직전까지 증발 농축시킨 다음 본 실험에서 정제된 9N 질산 2 ml를 가해 유기물을 완전히 파괴시킨다. 증류수로 용기의 기벽을 잘 씻어 내리고 약 20분 정도 가열한 다음 냉각시킨다.

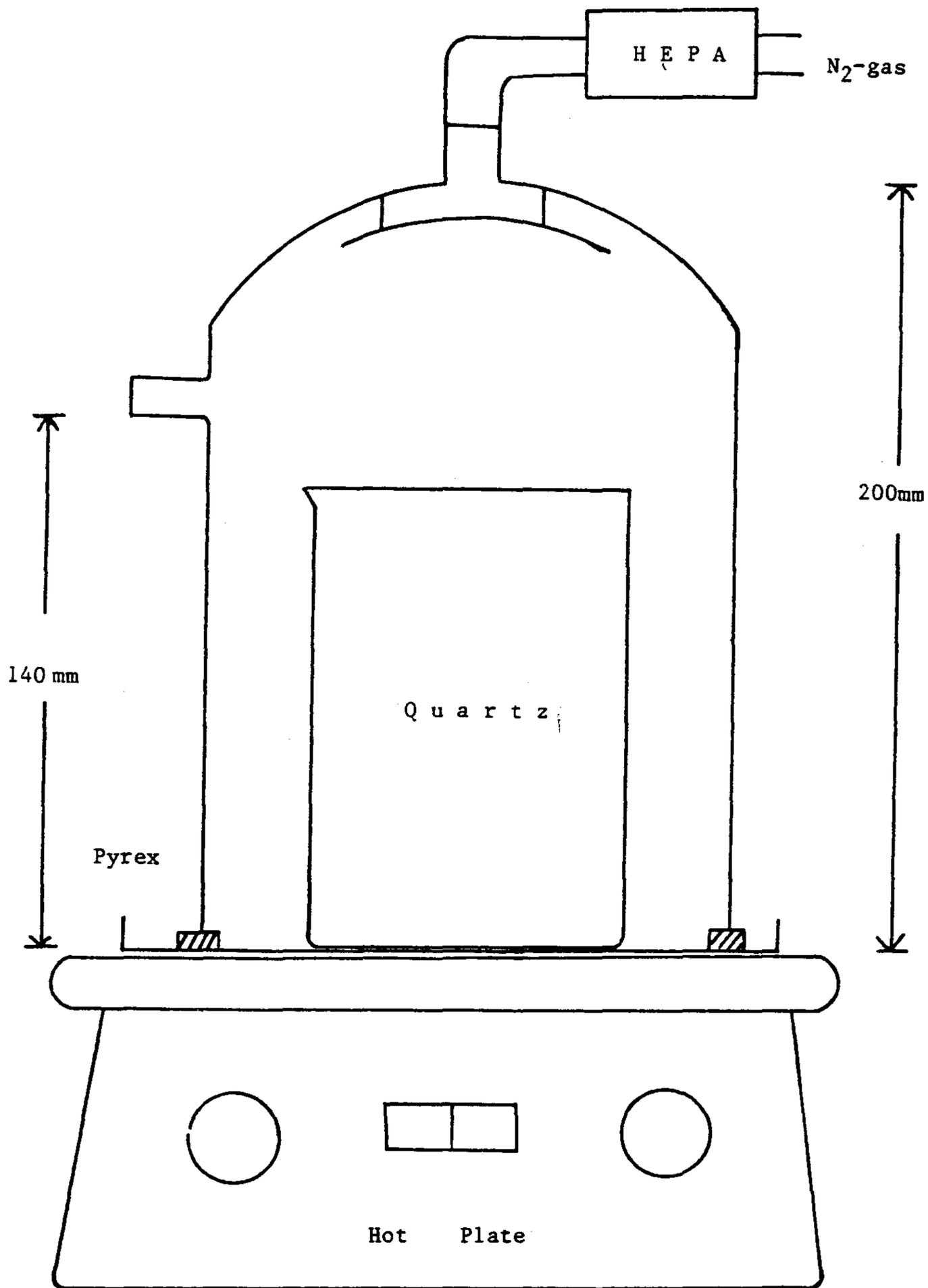


Fig.5. Concentration apparatus

이것을 작은 매스플라스크 (10~50 ml)에 옮기고 물로 용량을 맞추어 분석 시료로 사용하였다.

제 3절 시료의 분석

정제에 사용된 시약과 정제된 시약중의 무기 불순물은 원자흡수분광도법이나 유도결합플라즈마분광도법으로, 유기 불순물은 기체 크로마토그래프법과 질량분석법으로 분석하였다.

또한 수분의 함량은 Karl Fisher 방법으로 적정하고 불순물 입자는 particulate counter로 크기에 따라 분류, 측정하였다.

1. 원자흡수분광도법

본 실험에 사용한 원자흡수분광기는 Perkin Elmer Model 5000 AAS이다. 본 장의 제 2 절의 방법에 의해 농축된 시료 용액에서 Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Sr, Zn 등 15종 원소를 불꽃원자흡수분광법으로 분석하였으며 불순물의 함량이 낮은 시료들은 pyro coated tube를 사용한 HGA-500 Graphite Furnace와 AS-40 Auto Sampler를 이용하여 비불꽃원자흡수분광도법으로 분석하였다. 이때의 작동 조건은 표 3 과 같다.

Table 3. GFAAS operating conditions

Element Condition	Al	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ma	Ni	Sr	Zn
Radiation source	← HCL →														
Lamp current (mA)	20	25	20	4	30	30	30	30	12	20	30	8	30	20	15
Wave length (nm)	309.3	553.6	422.7	228.8	240.7	357.9	324.7	248.3	766.5	285.2	279.5	589.5	232.0	460.7	213.9
Slit width (nm)	L 0.7	L 0.2	L 0.7	L 0.7	L 0.2	L 0.7	L 0.7	L 0.2	L 0.7	L 0.7	L 0.2	L 0.7	L 0.2	L 0.2	L 0.7
Tube	← Pyro Coated →														
Drying temp.(°C)	← 130 →														
Ashing temp.(°C)	1500	1500	1200	250	1000	1200	900	1200	950	1000	1000	900	1000	1200	400
Atomizing temp.(°C)	2700	2700	2700	1700	2400	2700	2700	2400	2100	2400	2600	2200	2700	2700	2100
Burning temp.(°C)	← 2700 →														
Internal flow (ml/min)	← 50 →														

2. 유도결합플라스마분광도법

본 연구에 사용된 기기는 Labtest사의 plasmascan 710 Inductively Coupled Argon Plasma Spectrometer이다. 본장의 제 2 절의 전처리 방법에 의해 10 배로 농축시킨 시료를 분석하여 그 결과를 원자흡수분광도법의 결과와 비교 검토하였다.

이때의 기기의 재원과 작동조건은 표 4 와 같다.

Table 4. ICP operating conditions and parameters

Incident power	1.2 kW
Reflected power	< 5 W
Plasma gas flow	18 ℓ/min
Nebulizer gas flow	1 ℓ/min
Sample uptake rate	3.2 ml/min
Torch	Outer, intermediate and inner tube having diameter 18, 12, 1.5mm
Nebulizer	G M K
Spectrograph	Grating with 1800 grooves/min Dispersion, 0.8nm/mm first order Blazed at 300 nm

3. 기체 크로마토그래프법과 질량분석법

1) 기체 크로마토그래프법

정제한 시료와 정제된 시료중의 유기 불순물은 Hewlett Packard제 Model 5840 A Gas Chromatograph를 사용하여 분석하였다. 이때, 저급 알코올의 분리를 보다 좋게 하기 위하여 6ft \times 1/8" glass column에 80/120 Carbopack B AW/5% Carbowax 20 M(Supelco)⁽²⁶⁾을 충전제로 사용하였으며 이때 사용한 GC의 작동조건은 표 5와 같다.

Table 5. Operating conditions of GC.

Injector temp.	; 210 °C
Detector temp.	; 230 °C
Carrier gas flow rate	; 30 ml He/min.
Hydrogen gas flow rate	; 30 ml/min.
Air flow rate	; 300 ml/min.
Oven temp.	; 70 °C \rightarrow 170 °C 5 °C/min.
Detector	; FID

본 실험에서는 분석대상 불순물을 함유하지 않은 메탄올, 에탄올, 이소프로판올에 불순물 성분을 일정량씩 첨가하여 각각의 표준 용액을 만들고, 정제한 시료와 표준용액을 5 μ l 용량의 Hamilton microsyringe로 1 μ l씩 주입하여 분석하였다.

2) GC/MS 법

기체 크로마토그래피에서는 머무름 시간 (Retention time) 으로 화합물을 확인하는데 많은 화합물의 머무름 시간이 비슷하고 또 머무름 시간이 달라 분리가 잘 되더라도 각각의 성분을 정확히 확인하려면 표준시료가 필요하므로 미지의 여러가지 불순물을 확인하는데에는 어려움이 있다.

따라서 GC로 확인이 어려운 유기 불순물들은 GC/MS를 이용하여 성분 확인을 시도하였다.

이때 사용한 GC/MS는 Hewlett Packard Model 5790 A GC(6ft × 1/8" glass column, 80/120 Carbopack B. AW/5% Carbowax 20M)와 Data System PDP 11을 연결한 VG12-250 Mass Spectrometer를 사용하였으며 작동조건은 표 6 과 같다.

Table 6. Operating conditions of GC/MS

Ion source temp.	; 180 °C
GC/MS interface temp.	; 150 °C
Electron energy	; 70 eV
Ionization mode	; electron impaction (EI ⁺)
Ion source pressure	; 1×10^{-5} torr
Scan range	; 30 - 200 amu
Scan time	; 2 sec/scan
Emission	; 100 μ A

4. 수분분석⁽²⁷⁾

시료의 수분함량은 Metrohm사의 Model 630 Karl Fisher Automatt로 측정하였다. 수분함량에 따라 시료를 칭량병이나 syringe로 채취한 후 Merck제 Karl Fisher 시약으로 측정하였다

5. 입자의 제거 및 측정

불순물 입자는 반도체 제품의 불량 요인이 되므로 가공 시약인 전자급 시약에서의 입자수는 품위를 결정하는 주요 항목중의 하나이다. 본 실험에서는 Millipore제 Micro 여과장치와 Sinku Kiko제 Diaphram 진공 펌프를 사용하여 메탄올, 에탄올, 이소프로판올을 여과하였다. 에탄올은 Millipore제 FH형 0.5 μ m membrane 1매와 2매 및 3매를 겹쳐 여과하였으며 메탄올 및 이소프로판올은 1매만으로 여과하여 입자제거 효율을 비교, 검토하였다.

입자는 삼성 반도체(주)에서 Royco제 Particulate Counter를 이용하여 6종류의 입자 크기 범위 별로 각각 측정하였으며 3회 반복 측정치의 평균값이다.

제 3 장 결과 및 고찰

본 실험에서는 시료중의 정제 대상을 수분, 무기불순물, 유기 불순물 등으로 나누어 정제를 시도하였다.

제 1 절 탈 수

1. 메탄올

본 보고서 제 2 장 실험에서 기술한 바와 같이 메탄올 900.2 g 을 분별 증류하여 첫번째 증류분을 제외한 증류분 704.9 g 의 수분은 0.0042 %로 증류전 0.15 %의 1/30 이하로 줄었으며 Kanto EL-SSS 급 수분 함량 규격 0.05 % 이하 보다도 1/10이하로 낮았다. 이는 메탄올이 물과 azeotrope 를 형성하지 않으며 또한 비등점 차이가 커서 물과의 분리가 용이하기 때문이다. 이때 물은 대부분 증류 잔분에 남게 되는데 잔류물의 수분은 3.06 %였다.

2. 에탄올

탈수제를 사용한 에탄올의 시간에 따른 효과를 보면 표 7 과 같다. 12 시간후의 탈수율을 보면 Silica gel 12.8 %, Al_2O_3 8.0 %, CaH_2 24.1 %, K_2CO_3 34.7 %, MgO 5.6 %, $MgSO_4$ 4.1 %, Molecular sieves 41.7 %로 Molecular sieves가 가장 좋았다. 88 시간 후의 탈수율을 보면 Silica gel, MgO, $MgSO_4$,

Molecular sieves는 12시간에 비하여 별 진전이 없고 Al_2O_3 , CaH_2 , K_2CO_3 는 탈수율이 증가하였지만 가장 좋은 CaH_2 도 54.4%로 수분을 1/2 정도만 탈수하였다.

또한 탈수가 가장 빠른 Molecular sieves는 물 1 ml당 0.4 g으로 95% 에탄올 1 l의 수분을 약 1/2로 감소 시킬려면 Molecular sieves 약 400 g으로 12시간, 가장 당량이 적은 CaH_2 로도 100 g을 첨가하고 약 80시간이 걸린다.

Table 7. Dehydration efficiency of drying agents for ethanol

Drying agents	Water content (%)						
	0 hr	12 hr	24 hr	36 hr	48 hr	60 hr	88 hr
Silica gel	6.65	5.80	5.74	5.74	5.74	5.74	5.74
Al_2O_3	6.65	6.12	5.90	5.85	5.85	5.85	5.80
CaH_2	6.65	5.05	4.79	3.67	3.40	3.19	3.03
K_2CO_3	6.65	4.34	4.15	3.78	3.72	3.56	3.46
MgO	6.65	6.28	6.22	6.22	6.22	6.22	6.22
$MgSO_4$	6.65	6.38	6.27	6.22	6.22	6.22	6.22
Molecular sieves (5X)	6.65	3.88	3.88	3.88	3.88	3.88	3.88

이와같이 탈수제의 양이 많이 필요하고 오랜 시간이 소요 될 뿐 아니라 이를 여과하는 과정에서의 오염을 고려하면 비 효율적이다.

Ternary azeotrope를 만들어 탈수하는 방법에서는 시크로hex산과 벤젠으로 탈수를 시도하였는데, 시크로hex산을 사용할 경우

에는 azeotrope 혼합물과 시크로hex산의 분리가 잘 되지 않기 때문에 효과적인 탈수 조작을 할 수 없었다.

벤젠을 사용한 탈수에서는 azeotrope 혼합물과 벤젠층이 잘 분리되므로 물을 함유하는 azeotrope 층을 분리할 수 있고 벤젠은 다시 순환되므로 탈수가 용이하다. 이때 증류관의 길이 및 증류 속도에 따른 탈수 효과를 비교하였는데 그 결과는 표 8 과 같다

Table 8. Dehydration efficiency of ethanol

Length of Distill. Column (cm)	H ₂ O content after Dehydration (%)	Distill. Time
60	0.46	78 hr. 40min
60	0.15	92 hr. 40min
150	0.22	36 hr.

이 결과에서 보면 증류관의 길이를 길게 할 수록, 그리고 증류 속도를 느리게 할 수록 탈수 효율이 좋다는 것을 알 수 있다. 즉 증류관의 길이를 길게하고 또 증류 속도를 느리게 하므로써 azeotrope 형성을 충분히 할 수 있게 하는 동시에 벤젠 및 에탄올과 azeotrope 혼합물의 분리가 보다 효과적이기 때문이다.

즉 증류관의 길이를 150 cm로 하고 벤젠을 순환시키면서 36 시간에 걸쳐 탈수한 에탄올은 수분이 0.22 %로 Kanto EL-SSS 급의 수분 제한 농도인 0.4 %의 1/2 에 불과하였다.

그러나 이러한 방법으로 탈수한 에탄올에서 벤젠을 제거 할 때

실험실 규모의 장치에서는 에탄올의 손실이 있어 벤젠의 완전 제거가 곤란하였다. 공업적으로는 증류탑의 분리능이 좋고 또 에탄올이 섞인 벤젠을 탈수 과정에서 순환시켜 재 사용하므로 별 문제가 없다.

또한 현재 한국 알콜(주)에서 공업용 무수메탄올을 이와같은 방법으로 생산하고 있으며 불순물의 함량 및 가격면에서도 큰 차이가 없다.

그러므로 본 실험에서는 함수에탄올의 벤젠에 의한 탈수 시험만을 해 보았으며 전자급 시약으로의 실제 정제는 공업용 무수에탄올을 대상으로 하였다.

3. 이소프로판올

이소프로판올은 물과 87.8% 대 12.2%의 azeotrope 를 형성하며 비점이 80.4℃이다. 따라서 수분 0.28%인 이소프로판올을 분별증류하면 Kanto EL-SSS급의 수분 0.05% 이하로 탈수 할 수 있다. 그러나 azeotrope 혼합물의 비점이 이소프로판올(82.3℃)과 비슷하므로 특히 초기 증류 조건을 잘 조절해야 한다.

증류 속도를 변화시킨 것과 탈수제로 증류전 탈수한 3가지 공업용 이소프로판올의 증류에 따른 탈수 효과를 비교해 보면 표 9와 같다.

표 9에서 증류 속도를 48.8 g/hr으로 증류한 것은 28.8g/hr로 증류한 것보다 수분이 0.030%로 0.014% 보다 2배 이상 많았으며 수율도 53.8%로 75.3%에 비하여 약 30%나 적

Table 9. Dehydration efficiency of isopropanol

	Technical(I)	Technical (II)	Technical [*]
Feed, H ₂ O(%)	0.28	0.28	0.06
Distillate, H ₂ O (%)	0.030	0.014	0.007
Distn. rate (g/hr)	48.8	28.8	44.1
Distn. time (hr)	21.5	33.0	20.2
Yield (%)	53.8	75.3	75.0

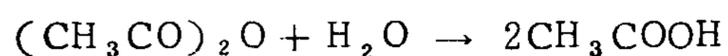
* Dahydrated with Molecular sieves before distillation

었다. 즉, 증류 속도를 빠르게 하면 azeotrope 형성이 잘되지 않기 때문에 탈수 효율이 떨어지며 이소프로판올의 손실도 커진다.

증류전에 미리 탈수한 것은 수분이 1/4 이하로 적기 때문에 증류 속도를 빨리해도 충분히 규격내에 들고 수율도 좋지만 탈수제에 의한 탈수 과정 및 여과 과정에서의 오염 가능성이 있으므로 증류 조건의 조절로 탈수 및 정제를 동시에 하는 방법이 바람직하다.

4. 초 산

초산중의 물은 무수초산을 첨가하면 아래 반응식에 의하여 탈수된다.



무수초산의 양, 반응온도 및 시간에 따른 탈수 효율을 보기위

하여 동양 화학(주) EP급 (수분, 0.15 %) 200 ml에 Kanto EP급 무수초산을 수분함량에 대해 1 당량, 2 당량씩 각각 가하고 25 ℃와 50 ℃에서 시간에 따르는 탈수 효과를 실험한 결과는 표 10 과 같다.

Table 10. Dehydration of acetic acid with acetic anhydride

Reaction Temp. (°C)	Acetic Anhydride added	Content of Water (%)			
		24	48	72	120
25	1 eq	0.130	0.097	0.097	0.097
	2 eq	0.120	0.086	0.086	0.045
50	1 eq	0.086	0.054	0.053	0.021
	2 eq	0.043	0.029	0.030	0.011

25 ℃의 반응온도에서는 1 당량 첨가시 24 시간 경과 후 수분이 13 %, 48 시간 경과 후 35 %가 감소한 다음 그 후에는 변화가 없으며 2 당량 첨가시에는 24 시간 경과 후 20 %, 48 시간 경과 후 43 %, 그리고 120 시간 경과 후 70 %가 감소하였다.

50 ℃에서는 1 당량 첨가시 24 시간 경과 후 수분이 43 %, 48 시간 경과 후 64 %, 그리고 120 시간 경과 후 86 %가 감소하며 2 당량 첨가시에는 1 당량의 2 배가 더 감소하였다. 즉 무수초산의 탈수 반응은 저온에서는 잘 진행되지 않으며 50 ℃ 이상이 되어야 당량에 비례하는 것을 알 수 있었다.

무수초산 1 당량을 첨가하고 100 ℃에서 시간에 따르는 탈수 효율을 시험한 결과 그림 6 과 같은 수분 감소 곡선을 나타냈다. 즉,

16 시간을 경과하면 수분이 약 1/4 로 감소하고 19 시간이 경과 하면 수분이 완전히 제거되었다.

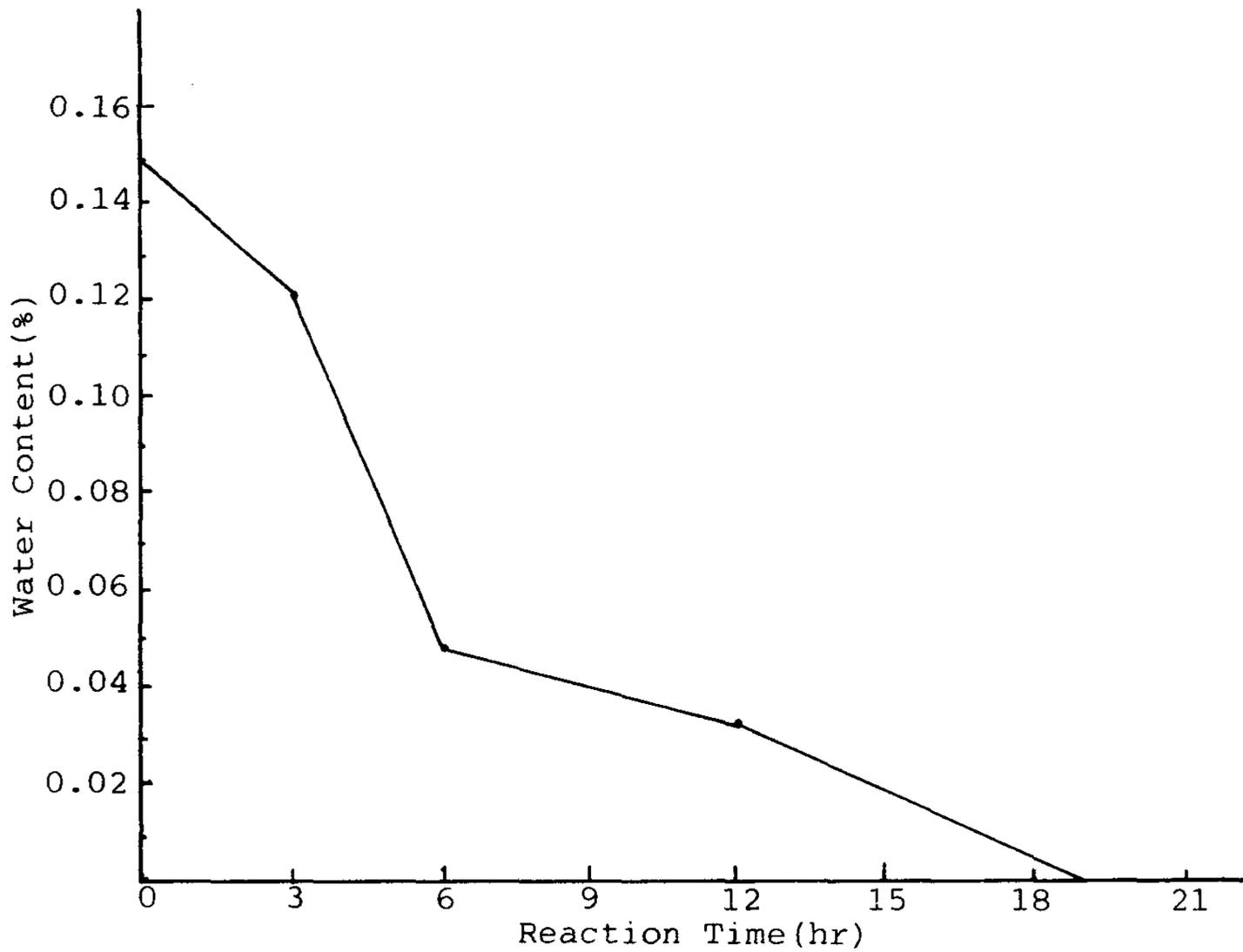


Fig. 6. Dehydration of HOAc with acetic anhydride at 100°C

제 2 절 무기 불순물의 분석

1. 메탄올

전자급 시약의 Kanto EL, EL-S, SS, SSS 급 규격은 표 11 과 같다. 정제에 사용한 덕산 약품(주) 공업용 메탄올과 제 2 장 실험 에서와 같은 방법으로 정제한 메탄올에 함유된 15 종 무기 불순물

Table 11. Specification of electronic chemical reagents (CH₃OH)

(Unit : ppb)

Elements		Assay (%)	H ₂ O (w/v %)	Al	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Sr	Zn
K a n t o	EL	99.5	<0.1							10	10					10		
	EL-S	99.9	<0.05	200	100	10	5	5	10	5	5	10	5	5	10	5	5	10
	EL-SS	99.9	<0.05	100	100	3	1	1	5	1	1	3	1	1	5	1	1	2
	EL-SSS	99.9	<0.05	100	200	3	1	1	5	1	1	3	1	1	5	1	1	2

44

Table 12. Results of purified methanol

(Unit : ppb)

Elements		H ₂ O (w/v %)	Al	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Sr	Zn
Feed		0.15	214	<23	35	<1	2.0	13.6	0.62	245	15	11.0	10	330	54	0.32	118
Purified		0.0042	6.0	<23	1.1	<1	<0.02	<0.1	0.16	<1	3.0	0.03	0.03	75.6	0.13	<0.03	2.0

원소에 대하여 분석한 결과는 표 12 와 같다.

Kanto의 EL-SSS급 무기 불순물 보증 항목은 18종 원소인데 이들 중 존재 및 오염 가능성이 적은 Li, Ag, Pb 3종 원소는 제외하였다.

1회의 증류정제로 Al이 214 ppb에서 6 ppb로, Ca이 35에서 1.1로, Co가 2에서 0.02이하로, Cr이 13.6에서 0.1이하로, Cu가 0.62에서 0.16으로, Fe가 245에서 1이하로, K이 15에서 3으로 Mg이 11에서 0.03으로 Mn이 10에서 0.03으로, Na이 330에서 75.6으로, Ni이 54에서 0.13으로, Sr이 0.32에서 0.03이하로, Zn가 118에서 2로 각각 감소하였다. Al, Ca, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, Zn등이 특히 수십분의 1에서 수백분의 1사이로 현저하게 감소되었으며, Na, K를 제외하고는 Kanto EL-SSS급 규격보다 훨씬 적었다. 다만 Na만이 75.6 ppb로 Kanto EL-SSS급의 5 PPb에서 크게 벗어났는데 이는 메탄올의 규격이 다른 알콜류에 비하여 낮고 또 정제전 메탄올내 Na 함량이 비교적 높았기 때문이다.

수분도 0.15%에서 0.0042%로 크게 감소되어 Kanto의 EL-SSS급 규격인 0.05% 이하에 충분히 해당된다.

2. 에탄올

Kanto사의 전자급 에탄올의 규격과 정제에 사용한 무수에탄올 중 무기 불순물의 함량은 표 13, 표 14와 같다. 표에서 보는바와 같이 공업용 무수에탄올중의 무기 불순물 함량은 비교적 낮아 Al과 Mn만이 각각 121, 5.6 ppb로서 Kanto의 EL-SSS규격에 미달하였으며 그밖에 13가지 원소들은 모두 EL-SSS 규격에 들었다.

본 연구에서의 공업용 무수에탄올을 2차증류하여(제 3장, 제 3절, 2참조) 얻은 에탄올의 분석결과는 표 14와 같다. 표에서와 같이 Al이 121 ppb에서 5 ppb이하로, Mn이 5.6 ppb에서 0.04 ppb로 감소하여 EL-SSS규격에 들어갔으며, 그밖에 함량이 높았던 Fe가 24에서 8 ppb로, Na이 165에서 14 ppb로 줄어 EL-SSS 규격보다 훨씬 무기불순물의 함량이 낮은 것을 알 수 있었다.

Table 13. Specification of electronic chemical reagents (C₂H₅OH)

(Unit : ppb)

Elements		Assay (%)	H ₂ O (w/v %)	Al	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Sr	Zn
K a n t o	EL-S	99.5	<0.4	200	100	50	5	5	10	10	100	50	20	5	500	5	5	30
	EL-SS	99.5	<0.4	100	100	20	1	1	5	5	50	20	10	1	300	1	1	10
	EL-SSS	99.5	<0.4	100	100	20	1	1	5	5	50	20	10	1	300	1	1	10

9*

Table 14. Results of purified ethanol

(Unit : ppb)

Elements		H ₂ O (w/v %)	Al	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Sr	Zn
Feed		0.050	121	<23	13	<1	<1	0.3	0.8	24	5	5	5.6	165	0.7	0.04	5
Purified		0.025	<5	<23	8	<1	<1	0.1	0.3	8	<3	<1	0.04	14	0.1	0.03	<1

3. 이소프로판올

Kanto의 전자급 시약 규격은 표 15 와 같다. 덕산 약품(주) 공업용 이소프로판올(수분, 0.28%)을 제 2 장 실험에서 증류 속도를 48.8 g/hr 과 28.8 g/hr 로 달리하여 증류한 두 종류와 Molecular sieves 로 증류전 탈수하여 수분 함량을 0.06%로 감소시킨 다음 44.1 g/hr 의 속도로 증류시킨 것에 대하여 무기 불순물을 분석한 결과는 표 16 과 같다. 1 회 증류로 Ni 이 8 에서 0.08 에서 0.15ppb 사이로 1/100에서 1/50로 감소하였고, Zn 가 1/20 이하, Na 이 1/10 이하로 감소하였으며, Al, Ca, Cr, Sr 이 1/2 에서 1/3 사이로 감소되어 Fe를 제외한 전 원소가 EL-SSS 급에 해당된다. Fe는 6에서 10ppb 사이로 증류전 8.8ppb에 비하여 비슷하거나 오히려 약간 증가하였는데 메탄올 및 에탄올의 정제와 비교하여 볼 때 이는 분석 과정에서의 오염에 의한 것으로 생각된다.

또한 증류 속도를 변화시킨 것이나 Molecular sieves로 사전 탈수시킨 것이나 다같이 무기 불순물에서는 별 차이가 없었다.

4. 초 산

초산의 Kanto 전자급 시약 규격은 표 17 과 같다. 본 실험에서는 제 2 장 실험에서와 같이 동양 화학(주) EP 급 초산(수분, 0.15%)에 무수초산 1 당량을 가하고 100℃에서 12시간 반응시켜 수분을 0.032%로 감소시킨 다음 60cm 길이 증류관 및 그림 4의 Sub-boiling 증류 장치로 정제한 두 가지 초산의 무기 불순물에 대하여 분석하였으며, 그 결과는 표 18 과 같다. 두 방법에서 다같이 Fe가

Table 15. Specification of electronic chemical reagents [(CH₃)₂CHOH]

(Unit : ppb)

Elements		Assay (%)	H ₂ O (w/v %)	Al	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Sr	Zn
K a n t o	EL	99.0	0.15							50	100					50		
	EL-S	99.5	0.10	200	100	10	5	5	10	5	5	10	5	5	100	5	5	5
	EL-SS	99.5	0.05	100	100	3	1	1	5	1	1	3	1	1	50	1	1	1
	EL-SSS	99.5	0.05	100	100	3	1	1	5	1	1	3	1	1	50	1	1	1

48

Table 16. Results of purified isopropanol

(Unit : ppb)

Elements		H ₂ O (w/v %)	Al	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Sr	Zn
Feed	Technical	0.28	30	<23	5	<1	<1	0.17	0.46	8.8	<5	3	0.052	260	8.0	0.065	26
Puri- fied	Technical I	0.030	9.5	<23	1.87	<1	<0.013	<0.08	0.78	7.0	<1	0.47	<0.02	15	0.08	<0.03	<1
	Technical II	0.014	9.6	<23	1.59	<1	<0.013	<0.08	0.28	6.1	<1	0.48	<0.02	16	0.08	<0.03	<1
	Technical*	0.007	2.8	<23	1.08	<1	<0.013	<0.08	0.56	10.9	<1	0.40	<0.02	22	0.15	<0.03	<1

* ; Pretreated by Molecular Sieves 5X before purification

Table 17. Specification of electronic chemical reagents (CH₃COOH)

(Unit ; ppb)

Elements		Assay (%)	H ₂ O (w/v %)	Al	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Sr	Zn
Classi- fication																		
K a n t o	EL	99.5	0.5							50	50					50		50
	EL-S	99.8	0.2	100	100	100	5	5	50	10	50	100	100	10	200	10	10	50
	EL-SS	99.8	0.2	100	100	100	2	2	10	5	20	20	50	5	100	5	5	20

49

Table 18. Results of purified acetic acid

(Unit ; ppb)

Elements		Al	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Sr	Zn
Classi- fication																
Feed	Orien- tal EP.	21.6	<23	13	<1	<1	5.9	3.0	188	11	24	5	236	18	0.55	100
Distil- led	Subboi- ling	<10	<23	6	<1	<1	<1	0.61	<7	<5	8	<1	11	<5	<0.02	<1
	Column	<10	<23	4	<1	<1	<1	0.49	<7	7	5	<1	10	<5	<0.02	3

188에서 7ppb이하로, Zn가 100에서 3내지 1 ppb 이하로 Na이 236에서 약 10 ppb 수준으로, Sr이 0.55에서 0.02 ppb 이하로 크게 감소하였다. 이외에도 Ca, Cu, K, Mg, Mn, Ni 등이 1/2 내지 1/5로 줄어 Kanto EL-SS급 규격보다 훨씬 순수한 초산을 얻을 수 있었다.

초산의 전자급 규격은 다른 유기 용매에 비하여 허용치가 높고 또 출발 물질의 순도도 비교적 좋았으나 규격 보다 9배나 많았던 Fe와 2배 내지 5배가 많았던 Na, Ni, Zn와 같은 불순물 함량이 정제에 의하여 규격보다 낮아졌다.

또한 증류관을 사용한 정제와 비비등식 증류 장치에 의한 정제는 정제 효율이 같았으며, 증류관 정제에서의 수율은 73.6%였다.

제 3절 유기 불순물의 분석

1. 메탄올

제 2 장 실험에서와 같이 증류 정제한 메탄올의 유기 불순물을 기체 크로마토그래피로 분석한 결과와 Kanto 전자급 시약의 유기 불순물 규격은 표 19와 같다. 또한 메탄올의 정제전 및 정제후의 크로마토그램은 그림 7 및 그림 8과 같은데 그림 7에서 나타났던 에탄올(20.5 ppm) 및 이소프로판올(32.9 ppm)이 정제후에는 그림 8에서와 같이 검출할 수 없을 정도로 감소하였으며 14 ppm에서 8.8 ppm으로 감소한 Methyl Ethyl Ketone만이 검출

되었다.

본 실험에서는 증류유분의 유기 불순물의 함량을 분석하여 규격에 맞게 증류분을 받았으며, 이때의 수율은 78.3%였다.

본 실험에서는 Kanto 규격의 습식 분석 해당 항목까지 전부를 분석하지는 않았지만 기체 크로마토그래피 분석 결과로 보아 Kanto EL-SSS 급 이상의 순도로 정제되었음을 알 수 있다.

Table 19. Organic impurities in methanol

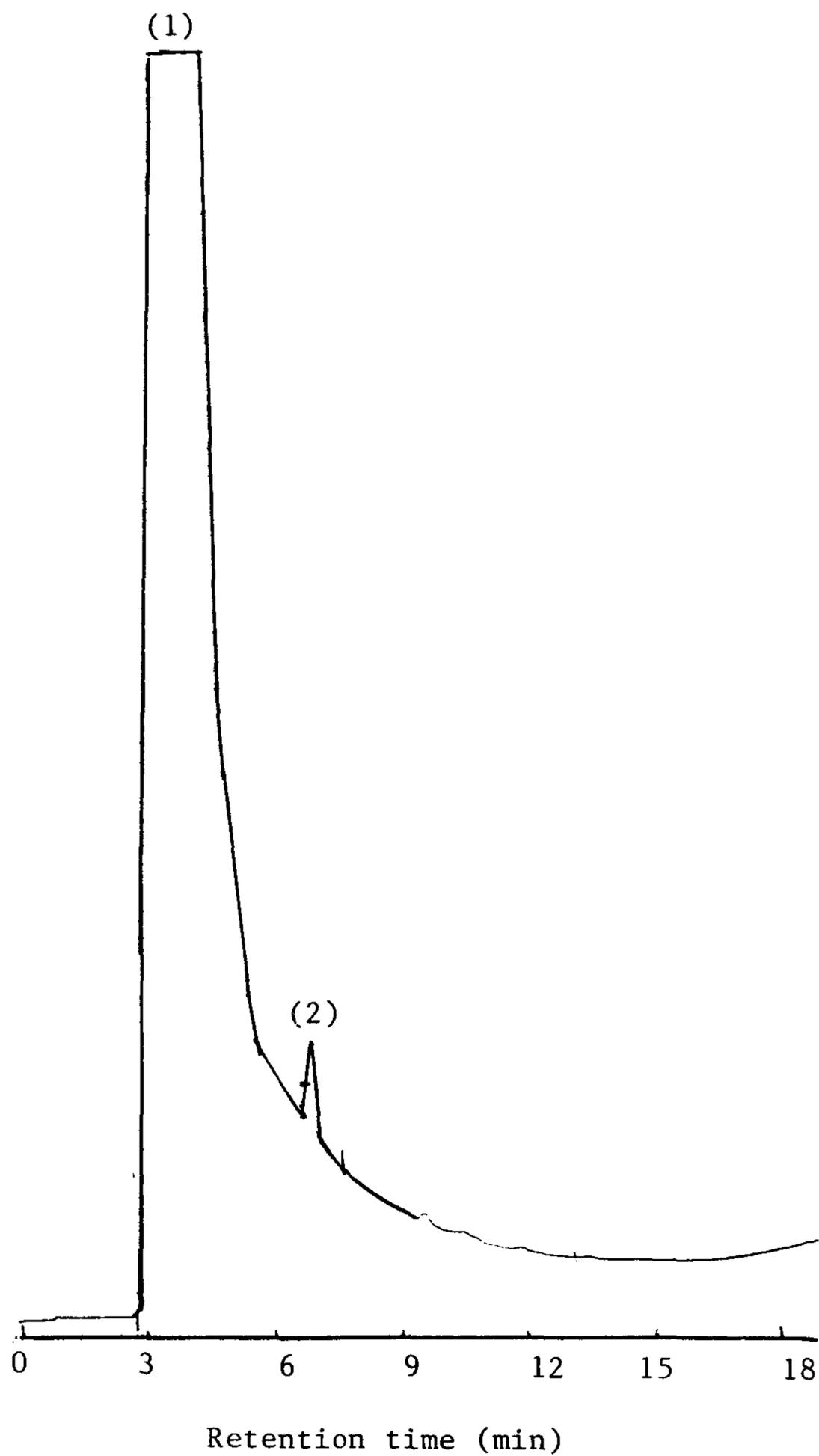
(Unit ; ppm)

Classification Impurity	Specification			Analytical Result	
	Kanto			Technical	Technical
	EL-S	EL-SS	EL-SSS	Feed	Purified
Non-volatile matter	< 1	< 1	< 1		
Free Acid (HCOOH)	< 20	< 20	< 20		
Free Alkali(NH ₃)	< 1	< 1	< 1		
Substances reducing by permanganate	< 5	< 5	< 5		
Acetone and Aldehyde	< 10	< 10	< 10	**ND	ND
Methyl Ethyl Ketone				14.0	8.8
Ethanol	*P.T.	P.T.	P.T.	20.5	ND
IPA				32.9	ND

* P.T. : Pass Tast

** ND : Not Detectable

내용누락



(1) Methanol (2) Methyl Ethyl Ketone

Fig.8. Gas chromatogram of methanol(Purified)

2. 에탄올

Kanto사의 전자급 에탄올 시약의 규격은 표 20 과 같고 공업용 무수에탄올의 기체 크로마토그램은 그림 9 와 같다. 그림 9 에서 보는 바와 같이 이소프로판올의 함량이 332.7 ppm 으로서 매우 높고, 그밖에 acetaldehyde, n-propanol, s-butanol, acetal(1,1-diethoxy ether), toluene이 각각 23.4, 55.9, 49.8, 21.1, 1.5 ppm 검출되었다. 이와같은 분석 결과는 표 20 의 Kanto 규격과는 불순물 성분이 달라 직접 비교는 어려우나 일반적으로 alcohol 류와 aldehyde 류의 불순물 함량이 높았다.

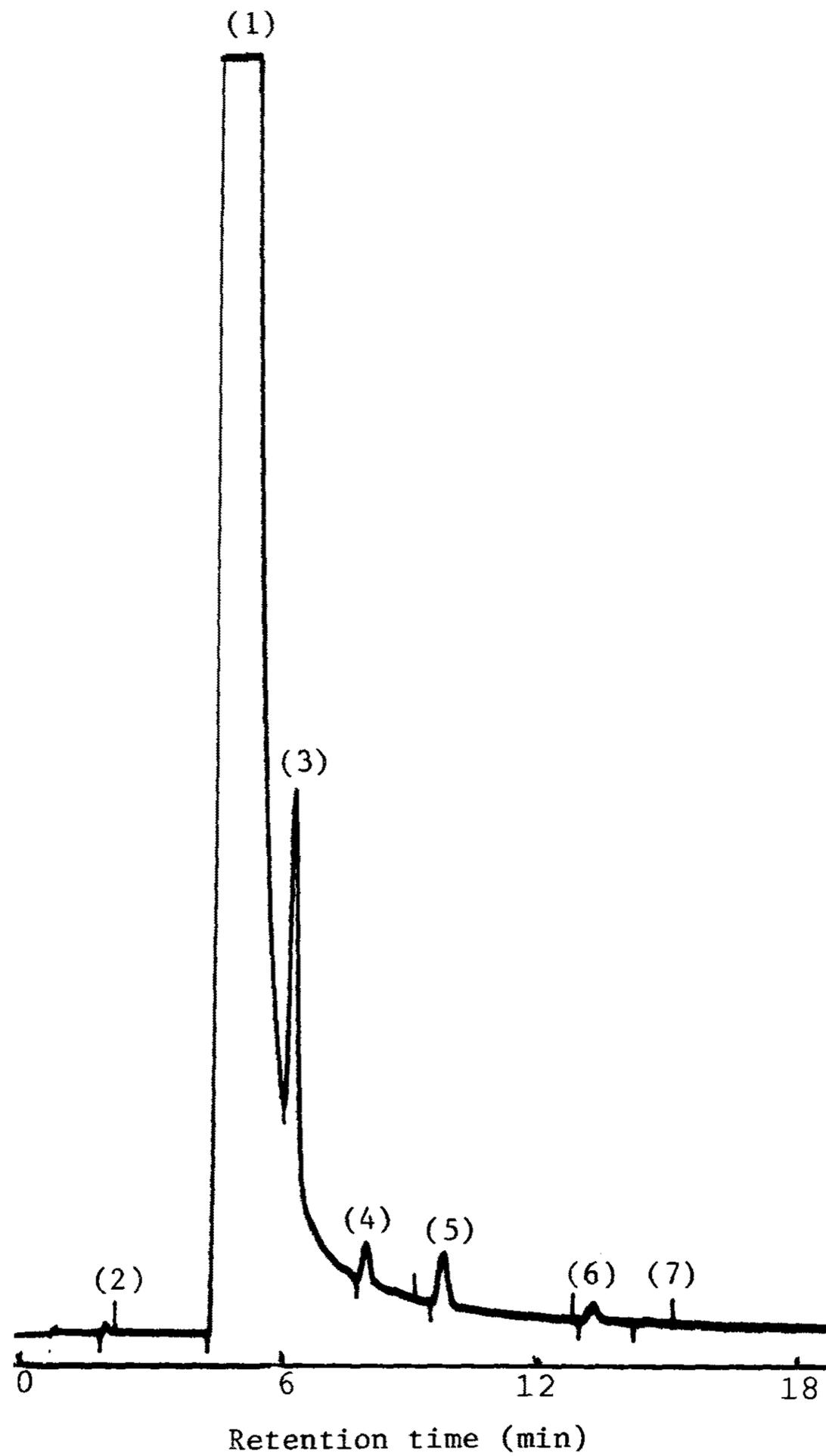
공업용 무수에탄올 1,164 g 을 1차 증류하여 790 g 을 얻었을 때 그림 10 의 크로마토그램에서와 같이 acetaldehyde, n-propanol, s-butanol 등은 완전히 제거되었고, iso-propanol 과 acetal이 89.5, 13.2 ppm 으로 감소되었다. 그러나 iso-propanol 의 함량이 높아 1차 증류한 790 g 을 2차 증류하여 677 g 의 순수한 에탄올을 얻었는데 (수율 58.2%) 이 중 iso-propanol 의 함량은 10 ppm 이하로 줄었으나 acetal은 감소되지 않았다 (그림 11). 이와같이 acetal이 감소되지 않는 이유로 acetal이 에탄올, 물과 ternary azeotrope(acetal/ethanol/water: 61.0/27.6/11.4) 를 77.8 °C에서 형성하여 에탄올 (b.P 78.5 °C) 과 같이 증류되기 때문이라고 판단된다.

1차 및 2차 증류후 에탄올중의 유기불순물 함량은 표 21 과 같으며 표 20 의 Kanto 규격과 비교할 때 EL-SSS의 규격내에 들어가는 것을 알 수 있다.

Table 20. Specification of electronic chemical reagents (C₂H₅OH)

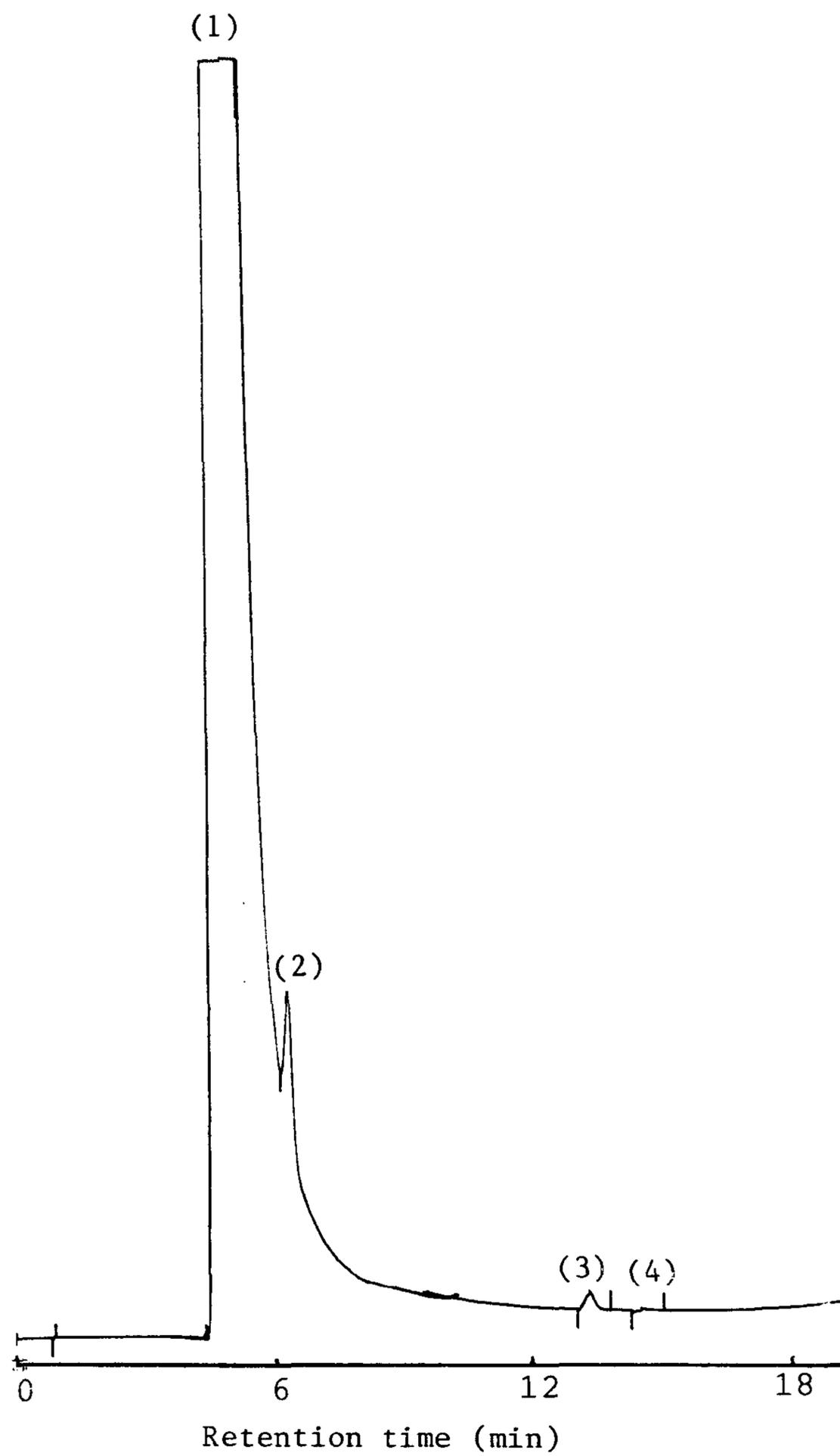
(Unit : ppm)

Classification Impurity	Kanto		
	EL-S	EL-SS	EL-SSS
Non-volatile matter	< 2	< 2	< 2
Free-Acid(CH ₃ COOH)	< 20	< 20	< 20
Free - Alkali (NH ₃)	< 1	< 1	< 1
Substances reducing by permanganate	Pass test	Pass test	Pass test
Aldehydr & Ketone	< 10	< 10	< 10
Fuel oil [(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₂ OH]	< 40	< 40	< 40
Methanol	< 200	< 200	< 200
Benzene and organic impurities	< 50	< 50	< 50



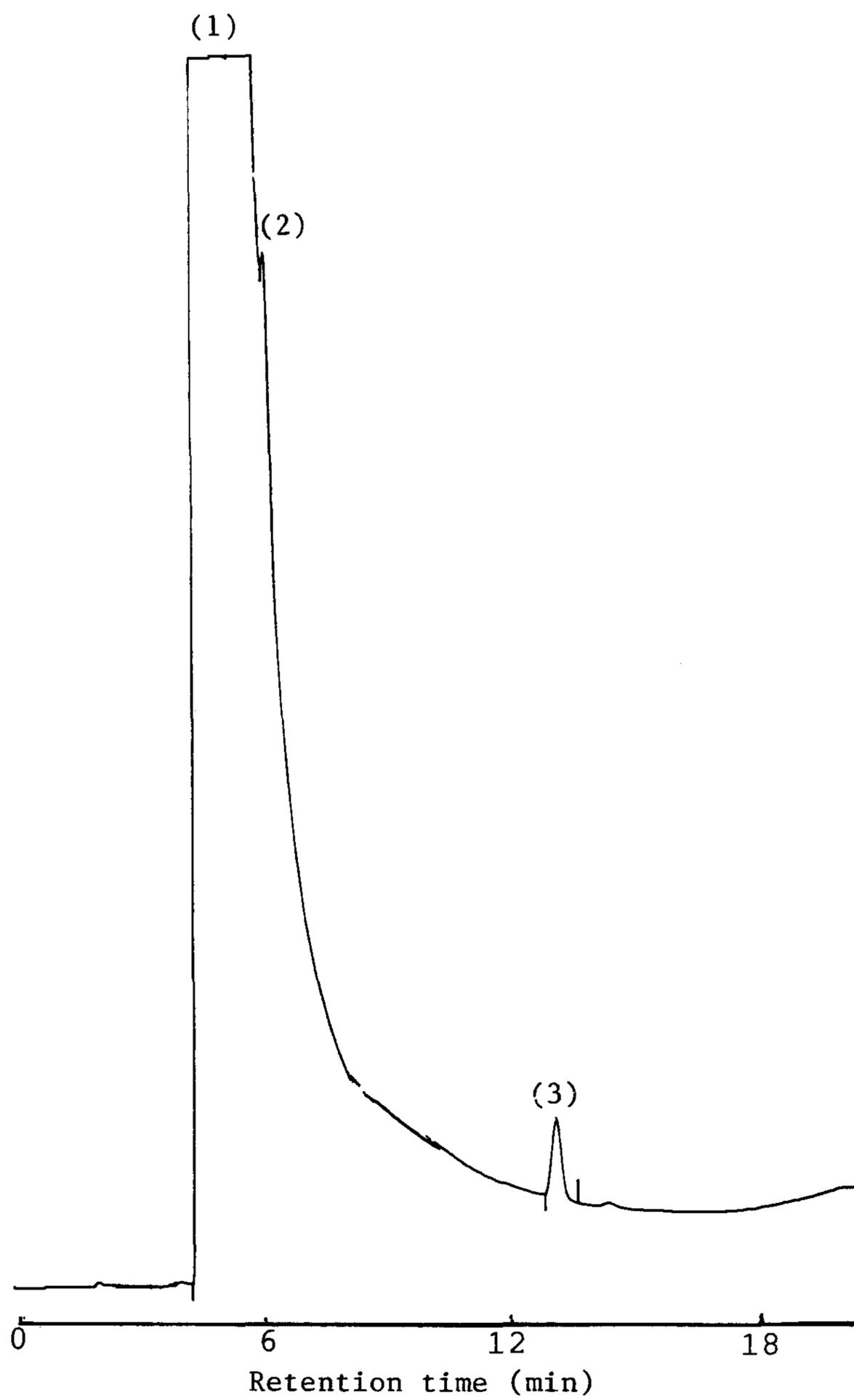
(1) Ethanol (2) Acetaldehyde (3) iso-Propanol
 (4) n-Propanol (5) s-Butanol (6) Acetal (6) Toluene

Fig.9. Gas chromatogram of technical grade ethanol (Feed)



(1) Ethanol (2) iso-Propanol (3) Acetal (4) Toluene

Fig.10. Gas chromatogram of technical grade ethanol
(first distillation)



(1) Ethanol (2) iso-Propanol (3) Acetal

Fig.11. Gas chromatogram of technical grade ethanol
(second distillation)

Table 21. Organic impurities in ethanol

(Unit : ppm)

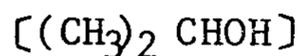
Classification Impurity	Analytical Result		
	Feed	Purified	
		First Distillation	Second Distillation
Acetaldehyde	23.4	ND	ND
Methanol	ND	ND	ND
Acetone	ND	ND	ND
n-Propanol	55.9	ND	ND
iso-Propanol	332.7	89.5	< 10
t-Butanol	ND	ND	ND
s-Butanol	49.8	ND	ND
Acetal	21.1	13.2	15.3
Toluene	1.5	0.5	ND

3. 이소프로판올

Kanto 전자급 시약의 유기 불순물 규격은 표 22 와 같다. 정제전의 공업용 이소프로판올과 제 2 장 실험에서와 같이 증류 조건을 조절하여 증류한 2 개의 정제 이소프로판올, 그리고 증류전 Molecular sieves 로 탈수하여 증류, 정제한 것등 4 종의 이소프로판올에 함유되어 있는 유기 불순물을 분석한 결과는 표 23 에 기재했으며, 이들 각 각의 크로마토그램은 그림 12, 13, 14, 15 와 같다.

표 23 과 그림 12 에서 보면 정제 전에는 Acetone, n-Propanol 등 여러가지 유기 불순물이 검출되었는데 정제 후에는 검출되지 않거나 분석할 수 없을 정도로 감소하였다. 즉, 비교적 다량으로 있었던 Acetone(18.0 ppm), n-Propanol(28.2 ppm), Toluene (6.9 ppm) 등이 정제후에는 검출되지 않았으며 그외에 Methanol(3.1 ppm), Ethanol(1.8 ppm), 3-Methyl-2-pentanone(1.3 ppm) 및 n-Butyl acetate(3.2 ppm) 등도 검출되지 않거나 검출한계 이하로 감소하였다. 다만 1,4-Dioxane(19.7 ppm) 이 정제후에도 약 2 ppm이 남아 있었는데 이것은 이소프로판올 내에 남아있는 소량의 물과 binary azeotrope 를 만들고 이 azeotrope 의 비점이 87.8 ℃로 82.3 ℃의 비점인 이소프로판올에 섞여

Table 22. Specification of electronic chemical reagents



(Unit : ppm)

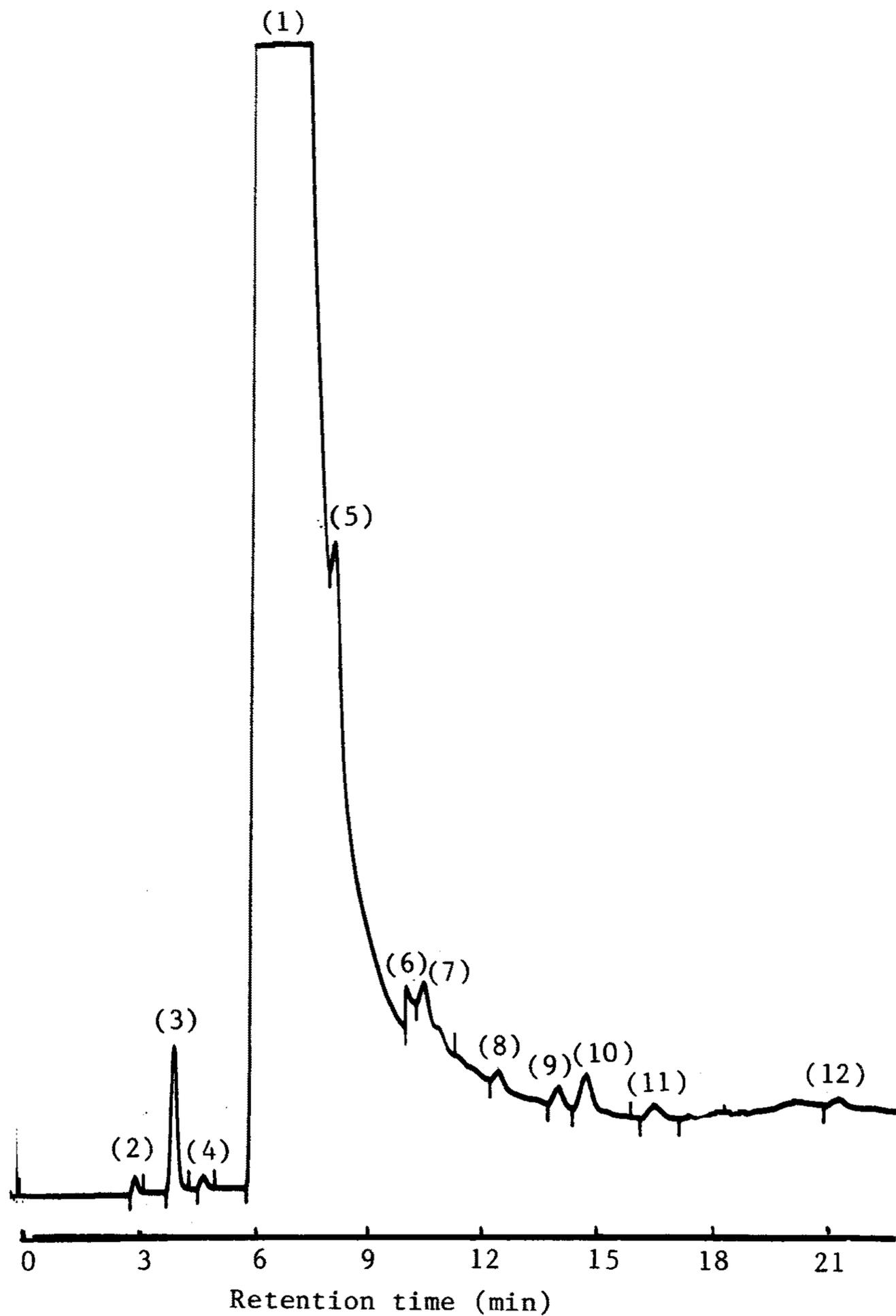
Classification	Kanto		
	EL - S	EL - SS	EL - SSS
Impurity			
Non-volatile matter	< 1	< 1	< 1
Free acid(C ₂ H ₅ COOH)	< 20	< 20	< 20
Substances darkened by H ₂ SO ₄	Pass test	Pass test	Pass test

Table 23. Organic impurities in iso-propanol

(Unit : ppm)

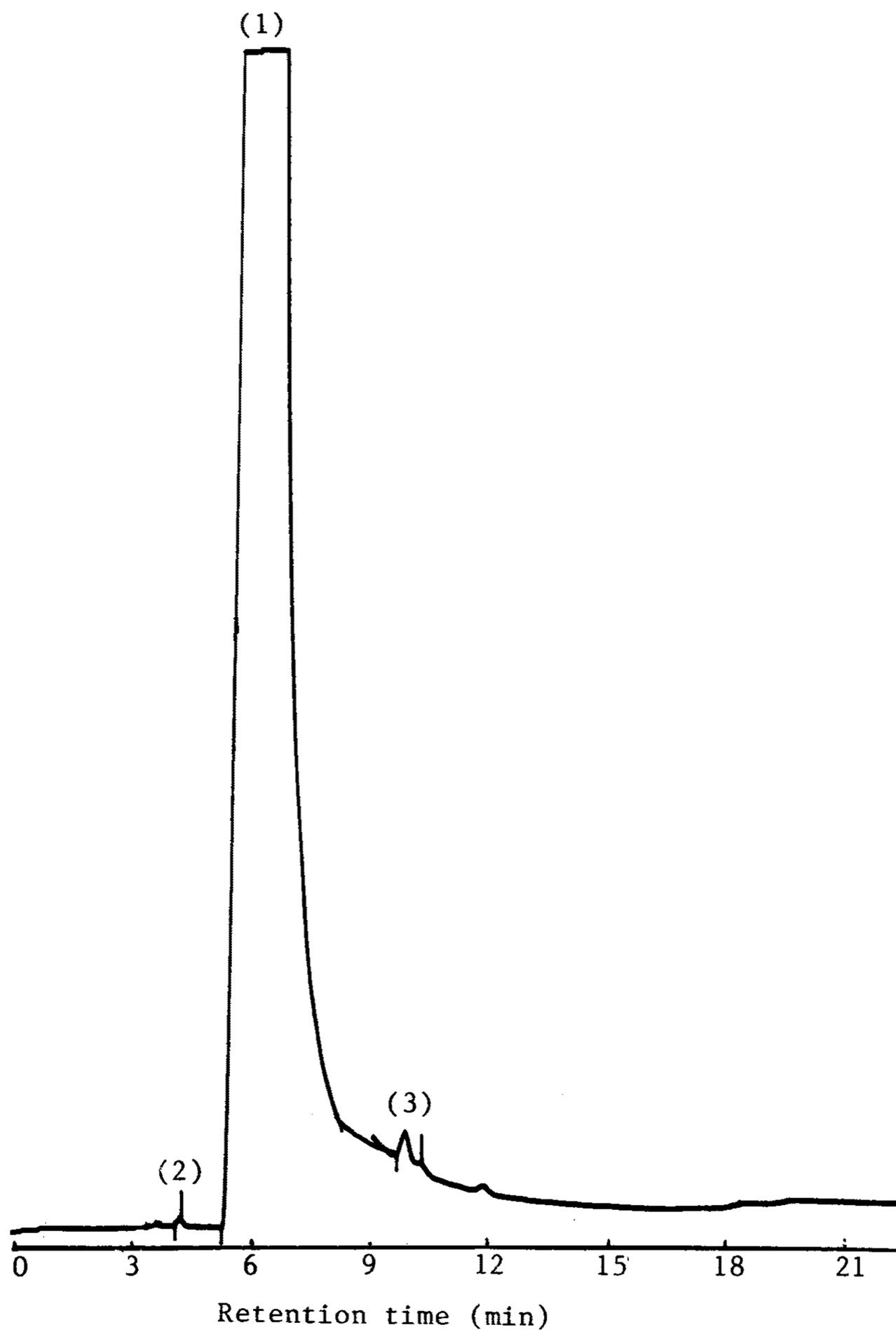
Classification Impurity	Analytical Result			
	Feed	Purified		
	Technical	Technical I	Technical II	Technical III*
Methanol	3.1	ND	ND	ND
Acetone	18.0	ND	ND	ND
Ethanol	1.8	< 1	< 1	< 1
n-Propanol	28.2	ND	ND	ND
s-Butanol	< 3	< 3	< 3	< 3
1,4-Dioxane	19.7	2.0	2.3	2.1
3,3-Dimethyl butanone	< 5	ND	ND	ND
3-Methyl- 2-pentanone	1.3	ND	ND	ND
Toluene	6.9	ND	ND	ND
n-Butylacetate	3.2	ND	ND	ND
Tetrahydro- furane	< 10	ND	ND	ND

* Pretreated by molecular sieves 5X before purification



(1) iso-Propanol (2) Methanol (3) Acetone (4) Ethanol
 (5) n-Propanol (6) s-Butanol (7) 1,4-Dioxane (8) 3,3-Dimethyl
 butanone (9) 3-Methyl-2-pentanone (10) Toluene (11) n-Butyl
 acetate (12) Tetrahydrofuran

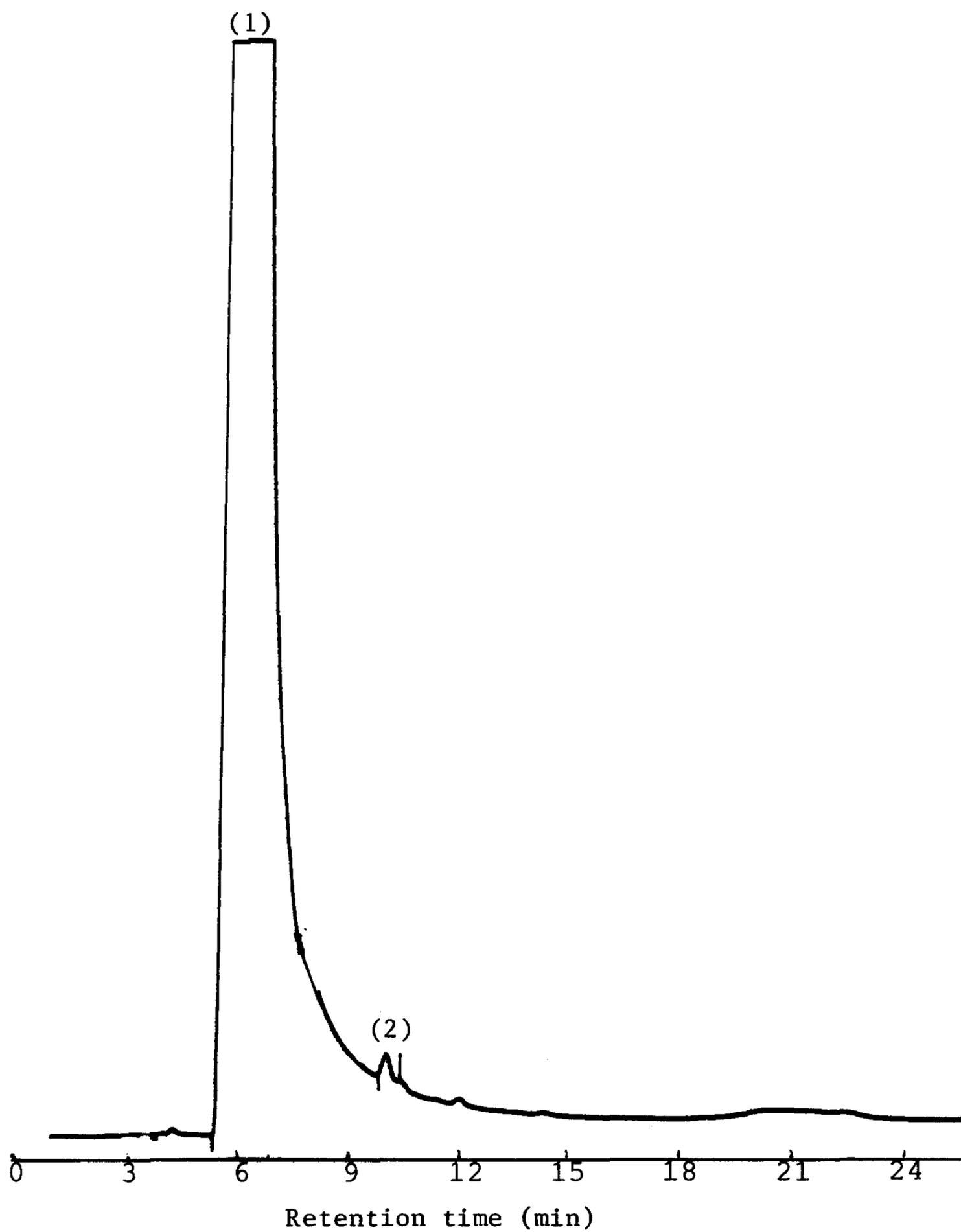
Fig.12. Gas chromatogram of technical grade IPA (Feed)



(1) iso-Propanol (2) Ethanol (3) 1,4-Dioxane

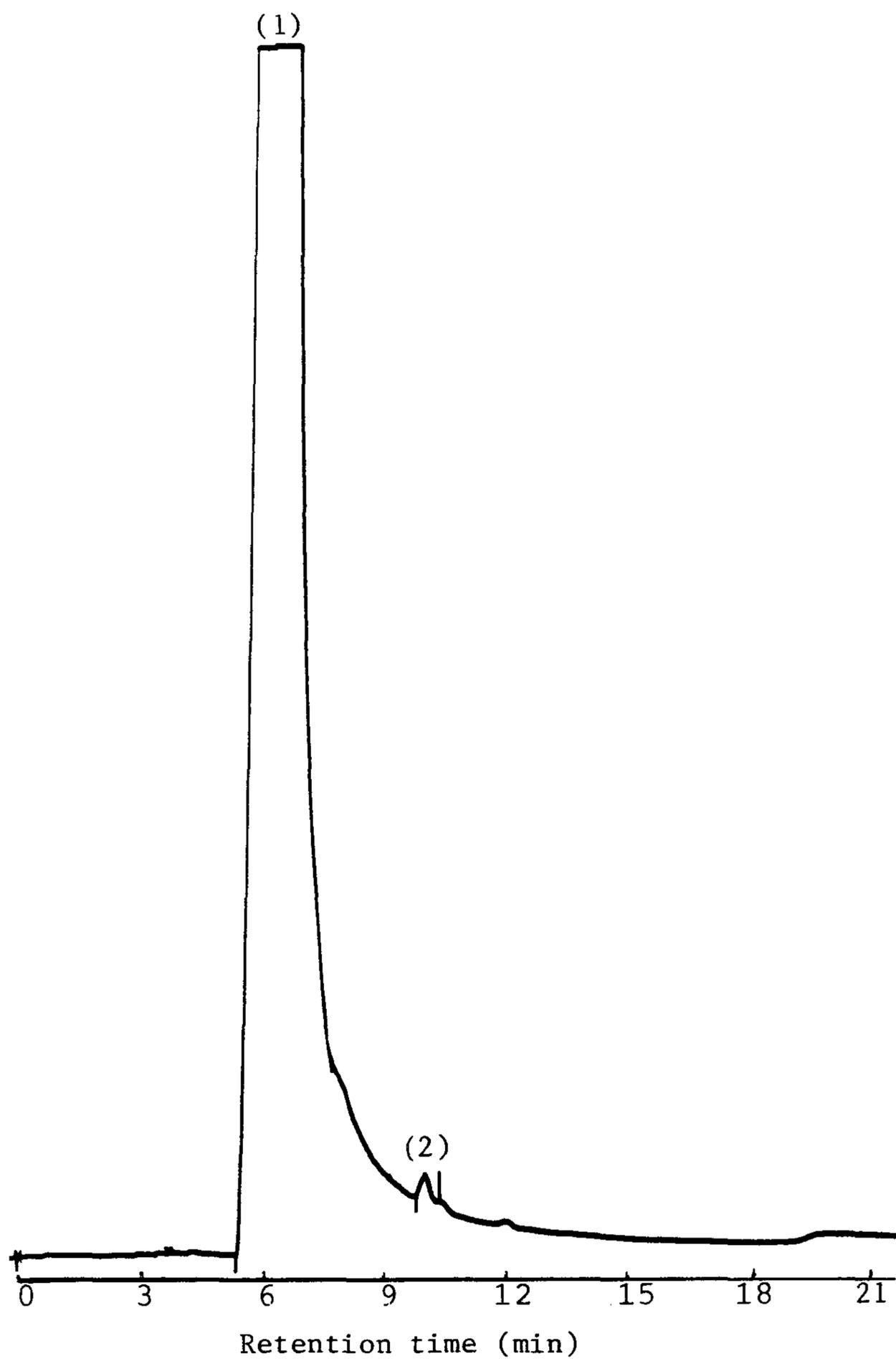
Fig.13. Gas chromatogram of technical grade IPA

(I Purified)



(1) iso-Propanol (2) 1,4-Dioxane

Fig.14. Gas chromatogram of technical grade IPA
(II Purified)



(1) iso-Propanol. (2) 1,4-Dioxane.

Fig.15. Gas chromatogram of technical grade IPA
(III Purified)

증류되어 나오기 때문이다.

또한 세가지 정제 이소프로판올의 유기 불순물은 같은 수준으로 정제되었음을 알 수 있었다.

이때 수율은 증류 속도를 48.8 g/hr 로 했을 때 53.8% 이고 28.8 g/hr 로 조절했을 때는 75.3% 였는데, 이 과정에서 제외했던 부분중에서 일부를 선택하여 재증류한 결과 수율을 각각 74.2% 및 89.2% 로 증가시킬 수 있었다.

제 4 절 입 자 분 석

본 실험에서 사용한 공업용 메탄올, 에탄올 및 이소프로판올 내 불순물 입자를 제 2 장 실험에서와 같이 $0.5 \mu\text{m}$ membrane filter로 여과하여 여과 전과 후의 입자수를 크기별로 측정한 결과는 표 24 와 같다.

본 실험에서는 입자의 제거 효율을 여과하여 비교했으며, 메탄올과 이소프로판올은 각각 1매로 여과하였다.

Kanto 규격의 EL-S 급에서는 $2 \mu\text{m}$ 이상 입자의 수를 600 개 / 100 ml , EL-SS 급에서는 300 개 / 100 ml , 그리고 최상급인 EL-SSS 급에서는 100 개 / 100 ml 이하로 규제하고 있는데 실제 불순물 입자를 보면 입자의 크기가 작을수록 갯수는 크게 증가하며 $0.5 \mu\text{m}$ 내지 $2 \mu\text{m}$ 크기의 입자수가 전체의 99.5% 이상을 차지했다.

여과 효율은 $0.5 \mu\text{m}$ membrane filter 1매로 감압 여과할 경우 $10 \sim 40\%$ 의 여과 효율에 불과했다. 에탄올의 여과 효율로 보

Table 24. Particles in electronic chemical reagents

Particle size (μm)	Particle Counts in 100ml							
	Methanol		iso-Propanol		Ethanol			
	Feed	Filtered	Feed	Filtered	Feed	Filtered ^a	Filtered ^b	Filtered ^c
0.5 - 0.8	565668	513316	1011364	620272	1559696	1221464	280980	57832
0.8 - 1.0	21320	27770	9236	10472	30016	73432	10540	1144
1.0 - 2.0	22196	25123	8504	7172	36092	75240	10368	1076
2.0 - 5.0	936	548	1204	212	3536	3072	396	56
5.0 - 10.0	1116	241	2608	140	2320	1892	220	80
10.0 -	252	24	1052	28	44	224	28	28

a. Filtered with one sheet membrane filter

b. Filtered with two sheets membrane filter

c. Filtered with three sheets membrane filter

면 1매를 사용할 때 16%, 2매는 82%, 3매는 96%의 제거 효율을 나타낸 것으로 보아 다중 여과가 효과적이라는 것을 알 수 있었다. 또한 membrane filter의 규격은 제거하고자 하는 입자의 크기보다 훨씬 작은 것을 사용해야 한다는 것이 입증되었다. 에탄올의 경우 0.5 μm membrane filter 3매를 겹쳐서 여과하면 2 μm 이상 입자가 164 개 / 100 ml로 Kanto EL-SSS 급 규제인 100 개 / 100 ml에 근사하므로 membrane filter의 매수를 추가하던가 membrane filter의 구멍 크기가 작은 것을 쓰면 EL-SSS 급 규제에는 충분할 것으로 보인다.

실제로 Kanto에서는 0.2 μm membrane filter의 다중 여과장치를 1개 내지는 2개를 직렬로 연결하여 질소 가압하에서 여과하고 있다.

입자 제거에서는 여과 효율 못지 않게 중요한 것이 여과 과정에서 오염이므로 여과 처리한 제품이 가능한 한 외부에 노출되지 않게 조작 장치를 설계해야 하며 시약 사용시 외부로부터의 오염에도 유의해야 할 것이다. 또한 입자 측정 실험시의 대기 오염에 대하여도 충분한 배려가 있어야 할 것이다.

제 4 장 결론 및 건의

본 연구에서는 1차년도의 무기 시약에 이어 유기 용매의 정제를 시도하였으며 연구 결과로 부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

메탄올은 국내에서 시판되고 있는 공업용을 분별증류해서 수분 및 유기, 무기 불순물이 Kanto의 EL-SSS 급에 해당되는 고순도 전자급 시약을 얻을 수 있었다.

에탄올은 함수에탄올을 사용할 경우 벤젠등으로 공비혼합물을 만들어 증류 탈수한 후 정제할 수 있으나 현재 국내에서 공업용 무수에탄올이 생산되고 있으며 불순물 함량이 시판 시약급과 별 차이가 없을 뿐 아니라 가격도 함량을 고려하면 20% 정도 비쌌 뿐이므로 무수에탄올을 정제하는 것이 훨씬 유리하다. 에탄올의 정제에서는 비교적 다량으로 함유되어 있는 이소프로판올이 1차 증류에서 완전히 제거되지 않았기 때문에 재증류 하여 EL-SSS 급으로 정제하였다.

공업용 이소프로판올의 수분함량은 0.28%에 불과하므로 Molecular sieves 같은 탈수제를 사용하여 EL-SSS급의 수분 규제 함량인 0.05% 이하로 탈수할 수도 있지만 탈수 과정에서의 오염을 피하기 위하여 이소프로판올과 물이 공비혼합물을 만드는 성질을 이용하는 것이 바람직하다. 다만 이때 공비혼합물과 이소프로판올의 끓는점이 2℃ 차로 비슷하므로 탈수되는 초기 증류 과정의 증류 조건을 잘 조절해야 한다. 이와같이 조건만 잘 조절하면 1회 증

류에 의하여 수분 및 유기, 무기 불순물이 다같이 제거된 EL-SSS 급의 고순도 이소프로판올로 정제할 수 있었다.

국산 시약용 초산은 수분이 0.15%로 EL-SS 급의 0.2%이하보다 낮아 탈수가 필요없었지만 수분이 많은 출발 물질에 대비하여 무수초산으로 탈수를 시도하였다. 이때 무수초산에 의한 탈수 반응은 높은 온도에서 빨리 진행되므로 밀폐된 반응 용기에서 100℃로 가열 반응시켰다. 탈수한 초산을 증류관에서 단순증류한 결과 무기 불순물이 효율적으로 제거되어 거의 순수한 초산을 얻을 수 있었다. 또한 극미량 무기 불순물 정제에 가장 좋은 장치로 알려진 석영 재질의 Subboiling 장치를 써서 정제한 결과와 비교했는데 정제 효과가 거의 같으므로 비경제적인 Subboiling 장치는 사용할 필요가 없다는 결론을 얻었다.

전자급 시약내의 입자는 반도체 제품의 성능을 좌우하는 주요 요인이 되며 반도체가 고집적화될 수록 더욱 엄격히 규제되고 있다. 현재까지 Kanto의 무기 전자급 시약 규격에는 입자 규제가 없고 유기 용매에 대해서만 EL-SSS급에서 2 μm 이상 입자수를 100 개 / 100 ml 이하로 보증하였었는데 새로운 품위인 EL-UM 급에서는 무기 용매에서도 0.5 μm 이상의 입자가 30 개 / ml 이하, 유기 용매에서는 20 개 / ml 이하로 규제하고 있다. 본 연구에서의 입자 측정 결과를 보면 입자 크기가 작을수록 입자수가 급격히 많아지며 입자를 제거하고자 할 때에는 membrane filter을 여러 겹으로 다중 여과를 해야 효율적이라는 것을 알 수 있었다. 또한 일정 크기 이상의 입자를 제거하고자 할 경우에는 membrane filter의 구멍 크기

가 이보다 월등히 작은 것을 여러 층으로한 다중 여과를 해야 된다는 결론을 얻었다.

우리나라도 고집적 반도체의 기술 개발에 매진하고 있는 현 단계에서는 이들의 가공에 소요되는 고순도 전자급 시약의 국산화 연구가 당연히 뒤따라야 한다. 미국 및 일본등에서도 현재 생산하고 있는 전자급 화학 시약의 품위를 더욱 향상시켜 반도체 가공 시약 시장에서의 우위를 확보하기 위한 개발 경쟁을 치열이 전개하고 있는 실정이다. 이에 대하여 국내에서의 전자급 시약 개발은 아직 미비한 상태이므로 국산 또는 수입한 각종 저급 시약의 정제 기술 및 제품의 품질을 보증할 수 있는 분석 기술을 확립하여 고순도 전자급 시약을 국산화함으로써 반도체 산업의 국제 경쟁력을 향상시켜야 한다.

현재 국산 전자급 시약은 저품위이고 신뢰도가 낮기 때문에 국내 반도체 업체에서 극히 제한된 수량 만을 사용하고 있다. 그러므로 급속히 발전하는 반도체 산업의 장래 수요에 대비하여 국산 전자급 시약의 개발 연구에 대한 지속적인 지원이 요망된다.

참 고 문 헌

- (1) Electronic Business, May, 1985, p.116.
- (2) 鄭惠順等, “半導體高純度藥品. 가스의 技術動向” p.83.
- (3) J.T. Baker Chemical Co., J.T. Baker Reagents & Laboratory Products CAT. 850C.
- (4) Kanto Chemical Co., Kanto Electronic Chemicals No.4.
- (5) Kanto Chemical Co., Kanto Electronic Chemicals (EL. UM).
- (6) 동양화학주식회사, 화학시약, No.7 pp.53-62.
- (7) 이종욱외, 전자급시약의 정제에 관한 연구(1차), KAIST 연구보고서(1987).
- (8) Symth, C.P. and W.N. Stoops, J. Amer. Chem. Soc., 51, 3312, 3330 (1929).
- (9) A.A. Maryott, J. Amer. Chem. Soc., 63, 3079(1941).
- (10) E.C. Kuehner, R. Alvarez, P.J. Paulsen, and T.J. Murphy, Anal, Chem., 44, 2050 (1972).
- (11) K.D. Burrhus and S.R. Hart, Anal. Chem., 44(2), 432 (1972).
- (12) J.M. Mattinson, Anal. Chem., 44(9), 1, 716 (1972).
- (13) Perry & Green, Perry's Chemical Engineers Handbook 6th ed., McGraw-Hill Book Company, N.Y., 1984.
- (14) H. Frank Gibbard and Jefferson L. Creek, Journal of Chemical and Engineering Data 19(4), 308 (1974).

- (15) Pesce, B., Gazz. Chim. Ital., 70, 710 (1940).
- (16) Dinshaw D. Mehta and Wilson W. Pan, Hydrocarbon Processing 2, 115 (1971).
- (17) D.F. Othmer and T.O. Wentworth, Industrial and Engineering Chemistry, 32(12), 1588 (1940).
- (18) Bruun, J.H., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1, 212 (1929).
- (19) Smith, T.E. and R.F. Bonner, Anal. Chem., 24, 517 (1952).
- (20) Horsley, L.H., Azeotropic Data II, American Chemical Society Washington, D.C., 1962.
- (21) John A. Dean, "Handbook of Organic Chemistry" p.9-4, McGraw-Hill book Company, N.Y. 1987.
- (22) F.X. Hassion and R.H. Cole, The Journal of Chemical Physics, 23(10), 1756 (1955).
- (23) Macinres, D.A. and T. Shedlovsky, J. Amer. Chem. Soc., 54, 1429 (1932).
- (24) Harned, H.S. and R.W. Ehlers, J. Amer. Chem. Soc., 54, 1350 (1922).
- (25) Benson, G. and R.M. Kitcher, Can. J. Res. 275,266 (1949).
- (26) Martin ET AL, J. Assoc. Off. Anal. Chem., 64(1), 186(1981).
- (27) A.S. Meyer, Jr., and C.W. Boyd, Anal. Chem., 31(2), 215, 1959.